N° d'ordre :
Archives C.N.R.S. : AO 3315

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Marie FRIEDT
Ingénieur E. N. S. C. S. — Attaché de Recherche C. N. R. S.

Spectroscopie Mössbauer du Fer formé par capture électronique de ^{57}Co dans quelques composés de Cobalt

---

Soutenue le 27 juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. J. BYE Président
J.-P. ADLOFF Examinateur
R. WEISS "
J. DANON Membre invité

N° d'ordre :
Archives C.N.R.S. : AO 3315

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Marie FRIEDT
Ingénieur E. N. S. C. S. — Attaché de Recherche C. N. R. S.

Spectroscopie Mössbauer du Fer formé par capture électronique de ^{57}Co dans quelques composés de Cobalt

---

Soutenue le 27 juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. J. BYE Président
J.-P. ADLOFF Examinateur
R. WEISS ''
J. DANON Membre invité

UNIV.
LEIDEN
MEL.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeur Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER	T.	Chimie Générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie Biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique

R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme BRINI M.	P.S.C.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. PEROLD (Chimie) - J. SAMPSON (Math.)

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Chr	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Fr. LACROUTE	Biologie végétale
A. GIRARDIE	Biologie animale
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
J. PRADINES	Mathématiques
F. BECKER	Physique mathématique
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées
R. GERARD	Mathématiques
J. ROUX	Botanique
R. VOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
J.M. GIRAUD	Mathématiques
Y. BOULANGER	Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE	Mathématiques
J. P. BRETAGNOLLE	Mathématiques
J.J. RIEHL	Chimie
Cl. DELACHERIE	Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
J. APSIMON	Chimie
R. CAIROLI	Mathématiques
E. DADE	Mathématiques
H. GOLDWHITE	Chimie
G. LETTA	Mathématiques
G. RINEHART	Mathématiques
M. SZYMONA	Chimie Biologique

Secrétaire général de la Faculté : G. SAINT-PE.

A vous, chercheurs hardis et aventureux, qui que vous soyez, vous qui êtes embarqués avec des voiles pleines d'astuce, sur les mers épouvantables,

à vous qui êtes ivres d'énigmes, heureux du demi-jour, vous dont l'âme se laisse attirer par le son des flûtes dans tous les remous trompeurs.....

F. NIETZSCHE

Ainsi parlait Zarathoustra.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur J.P. ADLOFF de bien vouloir trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. La confiance qu'il n'a cessé de m'accorder au cours de ces recherches a été un précieux encouragement.

Je remercie Messieurs J. BYE et R. WEISS, Professeurs à l'Université de Strasbourg et Monsieur J. DANON, Professeur à l'Université de Rio de Janeiro de l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur A.COCHE pour son enseignement.

J'associe Monsieur R. POINSOT à la réalisation technique des nombreux dispositifs expérimentaux. Sa collaboration efficace et dévouée a été précieuse.

Je tiens à exprimer à mes camarades du Laboratoire tout le plaisir que j'ai eu à travailler en leur compagnie.

J'adresse aussi mes remerciements à Mesdames BONTEMS et JASNER, à Monsieur BONNENFANT, à Mademoiselle WERNERT, ainsi qu'au personnel de l'atelier de chimie nucléaire pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à mon épouse qui s'est pleinement associée à ce travail.

PLAN

Page

INTRODUCTION 1

Premier chapitre : PARTIE THEORIQUE 4

A. L'EFFET MÖSSBAUER 4

I. Introduction 4

II. Description de l'effet Mössbauer 7

B. EFFET MÖSSBAUER DE ^{57}Fe : ETUDE DES INTERACTIONS HYPERFINES 10

I. Généralités 10

II. Structures hyperfines dans le fer 57 12

a) Introduction 12

b) Déplacement isomérique E (I) 13

1. Déplacement chimique 13

2. Effet Doppler de second ordre 15

c) Interaction quadrupolaire E (Q) 16

1. Hamiltonien d'interaction 16

2. Intensité des raies du doublet 18

α) Généralités 18

β) Intensité des raies dans quelques cas particuliers 19

γ) Origine de l'asymétrie des raies d'un doublet quadrupolaire 20

3. Intérêt chimique de l'éclatement quadrupolaire 22

α) Contribution du réseau ($q_{rés}$) 23

β) Contribution des électrons de valence (q_{val}) 24

c) Interaction magnétique hyperfine 27

Page

Deuxième chapitre : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Généralités 31
2. Description du spectromètre utilisé 32
3. Fours et dispositifs cryogéniques 37
4. Méthodes d'interprétation des résultats 37
5. Préparation et manipulation des composés étudiés 41

Troisième chapitre : APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER A L'ETUDE DES CONSEQUENCES CHIMIQUES DE LA CAPTURE ELECTRONIQUE DE ^{57}Co

A. INTRODUCTION 45

B. PRESENTATION DES TRAVAUX REALISES PAR D'AUTRES AUTEURS 49

C. SYNTHESE DES RESULTATS PRECEDENTS 52

Quatrième chapitre : LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR INTERPRETATION

A. COMPOSES IONIQUES DE Co^{3+} 54

I. Fluorure de cobalt III CoF_3 55

II. Sulfate et fluorure de cobalt III : $Co_2(SO_4)_3, 18H_2O$ et $CoF_3, 3,5H_2O$ 59

B. COMPOSES IONIQUES DE Co^{2+} 60

I. Carbonate de cobalt II : $CoCO_3$ 60

II. Fluorure de cobalt II : CoF_2 64

1. Spectre de ^{57}Fe : CoF_2 67
2. Spectres de $^{57}CoF_2$ 68
3. Détermination du moment quadrupolaire de ^{57m}Fe 70

a) Eclatement quadrupolaire des ions Fe^{2+} 70

b) GCE des ions Fe^{3+} 74

c) Discussion 76

Page

III. Fluorure de cobalt II : $CoF_2, 4H_2O$ 77

IV. Sulfates de cobalt II : $CoSO_4, nH_2O$ (n = 0, 1, 4, 7) 80

V. Chlorures de cobalt II : $CoCl_2, nH_2O$ (n = 0, 4, 6) 82

a) $CoCl_2$ anhydre 82

b) $CoCl_2, 2H_2O$ 84

c) $CoCl_2, 6H_2O$ 88

d) Relation entre les paramètres Mössbauer et la nature des liaisons dans $CoCl_2, nH_2O$ 89

VI. Oxalates de cobalt II : CoC_2O_4 et $CoC_2O_4, 2H_2O$ 91

a) $FeC_2O_4, 2H_2O$ 91

b) $^{57}CoC_2O_4$ et $^{57}CoC_2O_4, 2H_2O$ 93

C. COMPLEXES DE COBALT II 97

D. COMPLEXES DE COBALT III 101

I. Hexafluorocobaltate III de potassium K_3CoF_6 101

II. Triooxalatocobaltate III de potassium : $K_3Co(C_2O_4)_3, 3,5H_2O$ 104

III. Chlorure d'hexammine III : $Co(NH_3)_6Cl_3$ 105

E. INTERPRETATION DES DEPLACEMENTS ISOMERIQUES 105

Cinquième chapitre : EFFETS CHIMIQUES ASSOCIES A LA DESINTEGRATION DE ^{57}Co ET SYNTHESE DES RESULTATS

A. SITE DES IONS $^{57}Fe^{n+}$ FORMES PAR C.E. DE ^{57}Co 109

B. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES ETATS DE CHARGE "ANORMAUX" 110

Page

I. CoF_2 111

II. $Co\,Cl_2$ 112

III. $K\,CoF_3$ 113

IV. $K_3\,CoF_6$ 113

V. $Co(NH_3)_6\,Cl_3$ 114

C. MODELES DE FORMATION ET DE COMPENSATION DES CHARGES Fe^{n+} 115

I. Généralités 115

II. Composés ioniques simples binaires ($^{57}CoX_2$ et $^{57}CoX_3$) 118

a) CoF_2 118

b) $Co\,Cl_2$ 119

c) CoF_3 120

III. Composés ioniques ternaires ($M\,^{57}CoX_3$, $M_3\,^{57}CoX_6$) 120

IV. Hydrates et composés comportant des anions complexes 121

a) Hydrates 121

b) Composés comportant des oxyanions 123

c) Chlorure d'hexammine de cobalt III 125

D. COMPARAISON AUX EXPERIENCES D'AUTRES AUTEURS 125

CONCLUSION 128

APPENDICE : Programme de calcul de gradient de champ électrique (CoF_2) 131

BIBLIOGRAPHIE 134

Introduction

Les effets chimiques des transformations nucléaires en phase solide conduisant à des nucléides radioactifs, sont généralement mis en évidence et étudiés à l'aide de méthodes radiochimiques. Celles-ci présentent un double inconvénient: les renseignements sont obtenus le plus souvent longtemps après l'achèvement de la réaction nucléaire et ce délai est propice à l'intervention de réactions de revenu (annealing) qui modifient l'état chimique des atomes "chauds"; en outre, la méthode d'analyse, généralement précédée de la dissolution de l'échantillon, est susceptible d'altérer profondément les formes chimiques des atomes issus du processus nucléaire.

La spectroscopie Mössbauer évite ces complications. Elle délivre des renseignements sur l'état physico-chimique et l'environnement des atomes chauds *in situ* "presque" immédiatement après l'acte nucléaire, en fait après un laps de temps qui dépend de la vie moyenne du niveau excité (de 10^{-7} à 10^{-9} s).

Découverte en 1958 par Rudolf MÖSSBAUER, la fluorescence résonnante nucléaire a été appliquée à partir de 1961 à de nombreuses études physico-chimiques. Elle a été rapidement reconnue comme une méthode d'investigation d'un intérêt exceptionnel en chimie des atomes chauds puisqu'elle conduit aux charges et aux configurations électroniques de ces atomes, qui sont elles-mêmes déterminées par les modalités des transformations nucléaires, c'est à dire des processus alimentant le premier niveau nucléaire excité.

Le nombre d'éléments se prêtant couramment à la spectroscopie Mössbauer est relativement limité et c'est au fer 57 qu'ont été consacrés la grande majorité des travaux. Le niveau excité de ce noyau est alimenté par la capture électronique du cobalt 57. Les conséquences atomiques et moléculaires de ce mode de désintégration ont été étudiées jusqu'ici en phase gazeuse. La capture électronique dans la couche K ou L est suivie d'un processus d'ionisation multiple par effet Auger ; il en résulte des ions portant des charges très élevées. Des effets analogues sont observés après conversion interne ou photoionisation d'une couche électronique profonde ; dans le cas du xénon, par exemple, les ions Xe^{n+} avec n entre 1 et 16 ont été détectés par spectrométrie de charge. La durée de vie de ces espèces est supérieure à 10^{-5} s qui représente le temps de collection des ions.

Par contre, en phase condensée, les phénomènes précédents n'avaient jamais pu être observés puisque les états de charge élevée sont beaucoup plus éphémères. Mais des renseignements nouveaux pouvaient être attendus de la spectroscopie Mössbauer. Déjà en 1961, la présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} avait été décelée dans des composés de cobalt(II), et l'origine de l'état oxydé avait été attribué à la neutralisation partielle des ions formés par effet Auger.

L'objet de ce travail est l'étude de l'état de charge du fer 57 formé par capture électronique du cobalt 57 dans plusieurs composés solides du cobalt, en fonction de l'environnement chimique et de la température.

Après un bref rappel du principe de la spectroscopie Mössbauer, on décrit dans le premier chapitre les caractéristiques des interactions hy-

perfines qui sont à l'origine des applications chimiques de la fluorescence résonnante nucléaire. Les techniques expérimentales font l'objet du deuxième chapitre, lequel est suivi de l'exposé précis du problème posé. Les résultats sont présentés dans le quatrième chapitre ; leur interprétation requerra l'établissement de plusieurs modèles de formation des ions de fer dans des états de charge "anormaux", qui expliquent de façon satisfaisante l'ensemble des résultats (chapitre V).

Premier Chapitre

PARTIE THEORIQUE

A. L'EFFET MÖSSBAUER

I. Introduction

Le phénomène de résonance nucléaire correspond à l'excitation d'un noyau (*absorbant*) de l'état fondamental E_g vers un état excité E_e par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_o ($E_o = h\nu_o = E_e - E_g$). Le rayonnement excitateur est émis au moment de la désexcitation d'un noyau isomérique (*source*) de l'état excité E_e vers l'état fondamental E_g [figure 1].

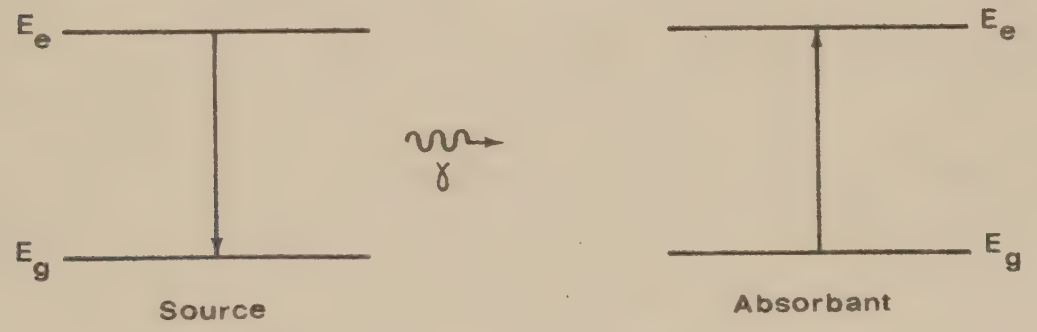


Figure 1

L'observation du phénomène est compliquée du fait de l'*effet de recul*. Après l'émission, le noyau émetteur, initialement au repos, acquiert en vertu de la conservation de la quantité de mouvement, une énergie de recul (*)

$$R = \frac{E_o^2}{2Mc^2}$$

(*) En négligeant la diminution de la masse du noyau à la suite de l'émission γ.

L'énergie du photon émis est $E = E_o - R$. De même, à l'absorption, l'énergie du photon doit avoir une valeur $E' = E_o + R$ pour compenser le recul. Pour $M = 100$ et $E_o = 100$ keV, $R = 0{,}05$ eV. Comparativement la largeur naturelle de la raie d'émission ou d'absorption, déterminée par la relation d'incertitude est

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \qquad \hbar = 6{,}56 \times 10^{-16} \text{ eVs}$$

τ étant la vie moyenne du niveau excité. Pour $\tau = 10^{-7}$ s, $\Gamma \# 6{,}6 \times 10^{-8}$ eV.

L'essence du phénomène est identique pour les transitions optiques, mais dans ce cas $R \ll \Gamma$ puisque l'énergie des photons est 10^3 à 10^4 fois plus faible.

Considérons à présent le noyau émetteur animé d'une vitesse v avant l'émission, et d'une vitesse v' après l'émission. Les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent :

$$m\vec{v} = m\vec{v}' + \hbar\vec{k} \qquad \hbar\vec{k} = \frac{E}{c}$$

$$\frac{1}{2} mv^2 + E_e = \frac{1}{2} mv'^2 + E_g + E$$

d'où

$$E = E_o - R + E \frac{v}{c} \cos\theta$$

θ est l'angle entre le vecteur vitesse $\vec{v}$ et le vecteur $\vec{k}$ de propagation du photon.

En introduisant

$\epsilon = \frac{1}{2} mv^2$, il vient, à l'émission,

$$E = E_o - R + 2\sqrt{\epsilon R} \cos\theta$$

et à l'absorption

$$E = E_o + R + 2\sqrt{\epsilon R} \cos\theta$$

Une collection de noyaux est caractérisée par une distribution des vitesses en direction et en grandeur ; soit $\bar{\epsilon}$ l'énergie cinétique moyenne. Le rayonnement γ émis présente un spectre énergétique de largeur à mi hauteur $\Delta = \sqrt{\bar{\epsilon} R}$, centré sur $E_o - R$. A la température de 300°K, $\bar{\epsilon} = kT \simeq 2{,}6 \times 10^{-2}$ eV et $\Delta = 3{,}6 \times 10^{-2}$eV. Le déplacement et l'élargissement des raies sont du même ordre de grandeur [figure 2].

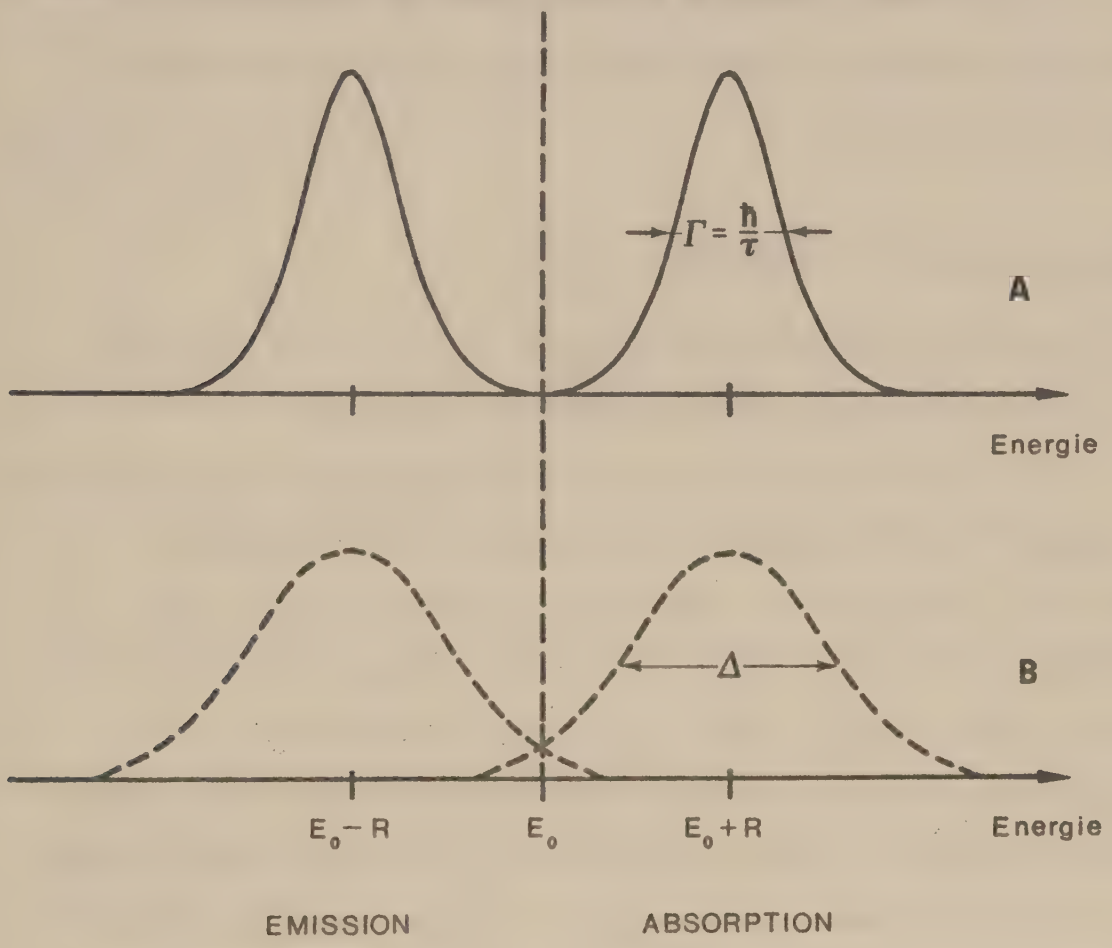


Figure 2 - Déplacement des raies d'émission et d'absorption par effet de recul (A) et élargissement par effet Doppler (B).

Lorsque la source est animée d'une vitesse u, le spectre d'émission est déplacé d'une énergie $\delta = Eu/c$. Pour $u = 2Rc\,E^{-1}$, le déplacement est $\delta = 2R$ et les raies d'émission et d'absorption se recouvrent. Ainsi, la résonance peut être observée lorsque la source (ou l'absorbant) est déplacée à une très grande vitesse ($u = 2RcE^{-1} = 3 \times 10^4$ cm/s lorsque E = 100 keV).

Un résultat analogue est atteint en portant la source (ou l'absorbant) à une température suffisamment élevée pour que les raies élargies par l'augmentation de ϵ puissent se recouvrir [1].

En étudiant l'absorption résonnante du photon de 129 keV de ^{191}Ir, MÖSSBAUER observa en 1958 l'effet inverse : la résonance nucléaire *diminuait* avec l'élévation de la température. Son mérite fut d'interpréter correctement ce phénomène [2], qui était en contradiction manifeste avec les prévisions.

II. Description de l'effet Mössbauer

Nous nous contenterons de rappeler ici quelques notions fondamentales qui sont développées dans plusieurs ouvrages [3].

Lorsque les atomes de la source et de l'absorbant sont incorporés dans un réseau cristallin, la quantité de mouvement correspondant à l'émission (ou l'absorption) est communiquée à l'ensemble du cristal. L'énergie de recul est insignifiante puisque dans l'expression de R la masse M est remplacée par celle du cristal (règle de somme de LIPKIN [4]). Le photon émis conserve son énergie intrinsèque, et la raie d'émission garde la largeur naturelle, sous réserve que la désexcitation nucléaire n'entraîne pas la création de phonons dans le réseau. Seule une fraction des photons satisfait cette condition, de sorte que le spectre comporte à l'émission une raie de largeur Γ et d'énergie E_o sur un fond continu largement déplacé en énergie. Les transitions nucléaires *sans excitation de phonons* (improprement appelées émissions "sans recul") représentent l'*effet Mössbauer* [figure 3].

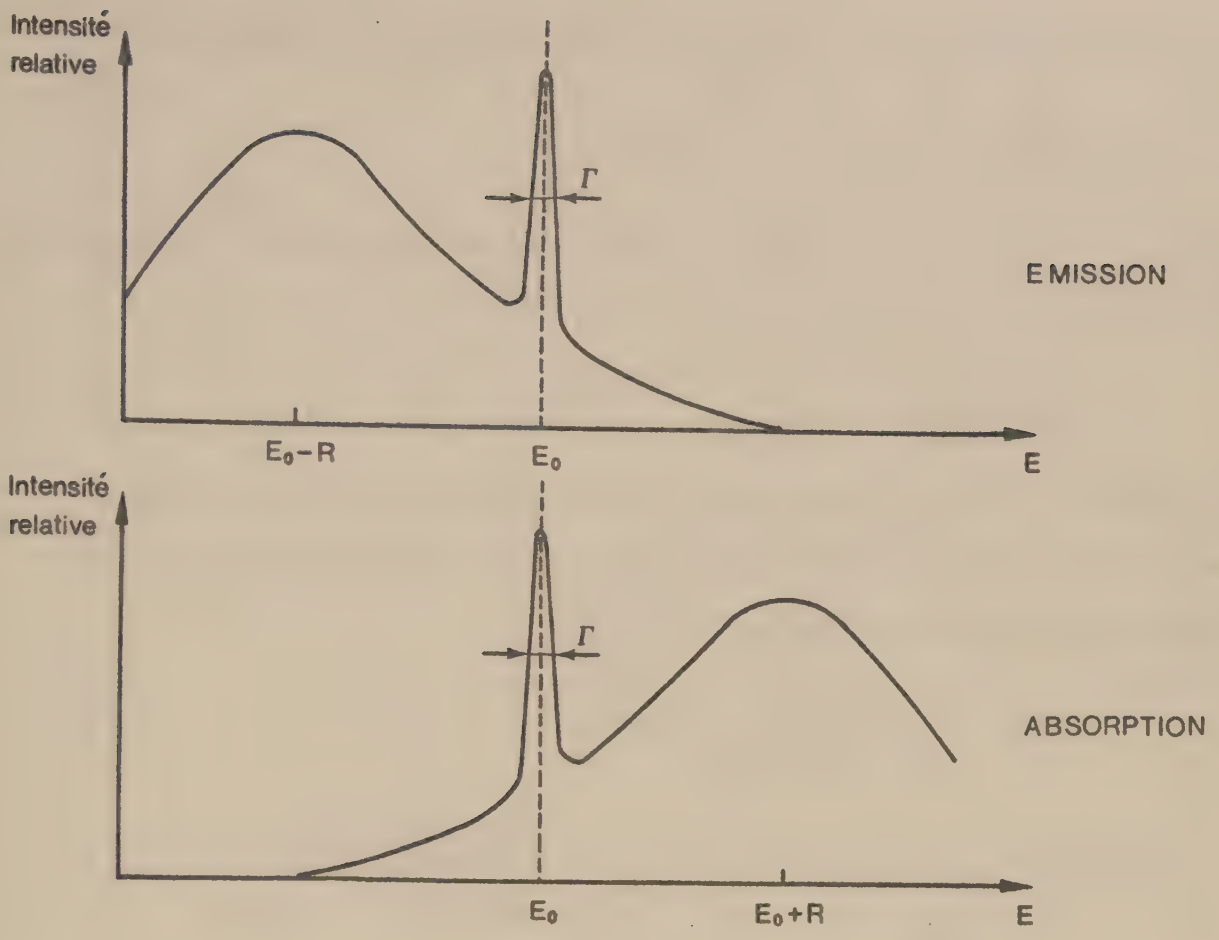


Figure 3 - Spectres d'émission et d'absorption de photons dans un solide

La moyenne des probabilités des transitions dans lesquelles les états initiaux $< i|$ du réseau ne changent pas est exprimée par le facteur de Lamb-Mössbauer

$$f \equiv < P(n_i, n_i) > = \left| < i| e^{i \vec{k} \vec{r}} | i > \right|^2 \qquad (1)$$

avec $\vec{r}$, le vecteur position du noyau [5].

Pour un atome lié dans le réseau par des forces harmoniques,

$$f = \exp - [k^2 <x^2>] = \exp - \left[\frac{4\pi^2 <x^2>}{\lambda^2} \right] \qquad (2)$$

$<x^2>$ est l'amplitude quadratique moyenne des vibrations (supposées isotropes (*)) suivant la direction de propagation du photon de longueur d'onde λ.

Dans un solide de Debye, l'expression de f à la température T est

$$f = \exp\left\{-\frac{3R}{2k_b\theta}\left[1 + 4\frac{T^2}{\theta^2}\int_0^{\theta/T}\frac{x\,dx}{e^x - 1}\right]\right\} \qquad (3)$$

avec θ la température de Debye du solide, définie par la fréquence maximale d'oscillation

$$\hbar\omega_{max} = k_b\,\theta$$

La probabilité W (E) d'émission ou d'absorption d'un photon d'énergie E conduit à une raie de forme lorentzienne, décrite par la relation de Breit-Wigner normalisée de sorte que $W(E_o) = 1$

$$W(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_o)^2 + \Gamma^2/4} \qquad (4)$$

La section efficace σ d'émission d'un photon d'énergie E est

$$\sigma = \sigma_o\, W(E)$$

avec

$$\sigma_o = \lambda_o^2\,\frac{1 + 2I_e}{1 + 2I_g}\,\frac{1}{1 + \alpha}$$

I_e et I_g sont les spins du noyau dans l'état excité et fondamental, λ_o la longueur d'onde à la résonance et α le coefficient de conversion interne de l'énergie du niveau excité.

La section efficace d'absorption est

$$\sigma = \sigma_1 + f'\sigma_o\,\frac{\Gamma^2/4}{(E - E_o)^2 + \Gamma^2/4} \qquad (5)$$

σ_1 représente la section efficace d'absorption des photons par les processus non résonnants (effet photoélectrique, Compton, etc...), f' le facteur de Lamb-Mössbauer de l'absorbant.

B. EFFET MÖSSBAUER DE ^{57}Fe : ETUDE DES INTERACTIONS HYPERFINES

I. Généralités

Ce travail est consacré à l'étude de l'effet Mössbauer du fer 57. Le niveau excité de ^{57}Fe est alimenté par la capture électronique de ^{57}Co dont le schéma de désintégration est représenté figure 4

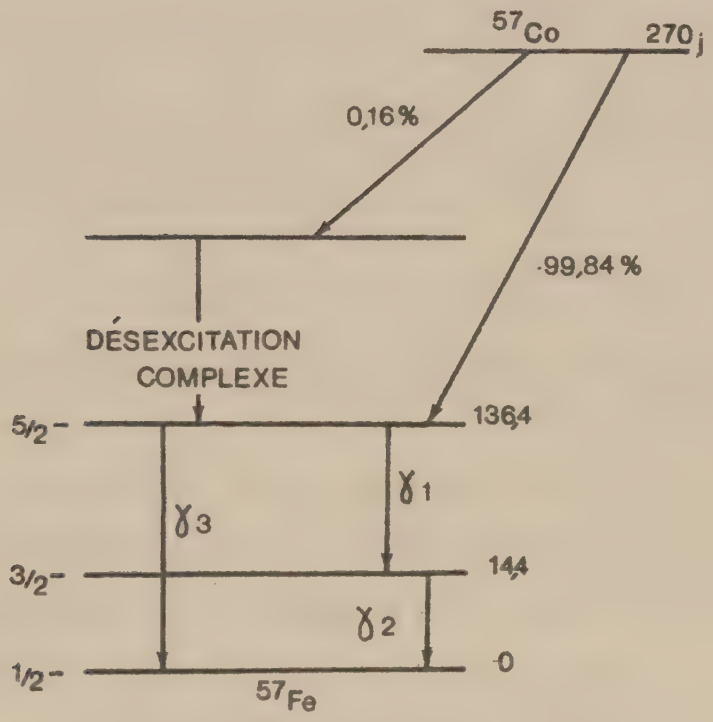


Figure 4 - Schéma de désintégration de ^{57}Co [6]

Les énergies E_γ et les intensités relatives I des photons γ et X émis par ^{57}Co sont les suivantes :

	E_γ(keV)	I
γ_1	122,0	100
γ_2	14,4	9,8
γ_3	136,4	12,6
K_X	6,5	55

Les paramètres utiles pour la spectroscopie Mössbauer sont indiqués ci-dessous :

vie moyenne du niveau de 14,4 keV	:	$\tau = 1,4 \times 10^{-7}$ s
coefficient de conversion interne	:	$\alpha = 9,00$
section efficace à la résonance	:	$\sigma_o = 2,38 \times 10^{-18}$ cm^2
moment magnétique du niveau 3/2	:	$\mu_e = -0,153$ mn
moment magnétique du niveau 1/2	:	$\mu_g = 0,0903$ mn
abondance isotopique naturelle de ^{57}Fe	:	$y = 2,19$ %
énergie de recul de ^{57}Fe	:	$R = 1,957 \times 10^{-3}$ eV
largeur naturelle	:	$\Gamma = 4,67 \times 10^{-9}$ eV

La largeur théorique d'une raie de résonance est 2Γ, soit environ 10^{-8} eV. Il suffit de modifier l'énergie du photon d'une quantité équivalente pour que la résonance soit détruite. Ceci peut être réalisé par l'effet Doppler résultant du déplacement de la source ou de l'absorbant avec une vitesse de 0,2 mm/s. Un résultat similaire est obtenu du fait des interactions du noyau avec le cortège, ou du noyau avec un champ électrique ou magnétique. Ces *interactions hyperfines* ont pour conséquence le déplacement (déplacement isomérique) ou l'éclatement (interactions quadrupolaire et magnétique hyperfine) de la raie de résonance. Les caractéristiques essentielles de ces interactions seront décrites dans la mesure où elles devront être introduites dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

II. Structures hyperfines dans le fer 57

a) Introduction

On considère le potentiel électrique $V(x) = V(x_1, x_2, x_3)$ créé par les électrons périphériques et les charges du réseau cristallin au centre ($x = o$) du nucléide considéré. Il peut être exprimé par un développement de Taylor au voisinage de $x = o$:

$$V(x) = V(o) + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_o x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \, \partial x_j}\right)_o x_i x_j + \ldots$$

Soit $\rho(x)$ la densité de la charge nucléaire telle que $\int \rho(r) dr = Ze$.
L'énergie d'interaction électrostatique entre le noyau et son environnement est

$$E = \int \rho \, V(x) \, dx = E \, Z \, V(o) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_o \int \rho \, x_i \, dx + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \, \partial x_j}\right)_o \int \rho \, x_i \, x_j \, dx$$

Le premier terme représente l'énergie électrostatique ; il affecte de manière similaire l'état excité et fondamental et n'intervient pas dans l'interaction hyperfine.

Le second terme est nul, car les noyaux sont dépourvus de moment électrique dipolaire.

Les composantes $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_o$ du troisième terme forment une matrice symétrique 3 x 3 qui peut être diagonalisée par un choix convenable des axes de référence. Seuls subsistent les 3 éléments $\frac{1}{2} \Sigma q_{ii} \int \rho \, x_i^2 \, dx$ avec $q_{ii} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}\right)_o$.

Introduisant $r^2 = \Sigma \, x_i^2$, il vient :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i q_{ii} \int \rho \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3}\right) dx + \frac{1}{6} \sum_i q_{ii} \int \rho \, r^2 \, dx$$

Compte tenu de la relation de Poisson

$$\Delta V + 4\pi\sigma = 0$$

avec σ la densité de la charge électronique au centre du noyau exprimée à l'aide des fonctions d'onde électroniques :

$$\sigma = - e |\psi(o)|^2$$

l'expression de E devient :

$$E = \frac{2\pi}{3} e |\psi(o)|^2 \int \rho r^2 dx + \frac{1}{2} \sum_i q_{ii} \int \rho (x_i^2 - \frac{r^2}{3}) dx$$

$$E = E(C) + E(Q)$$

E(C) contribue au *déplacement chimique* de la raie Mössbauer ; E(Q) représente l'*interaction quadrupolaire*. Le déplacement total de la raie est appelé déplacement *isomérique* ; il comprend le déplacement chimique et l'effet Doppler de second ordre [9].

b) Déplacement isomérique E(I)

1. Déplacement chimique [7]

Dans l'approximation non relativiste, l'énergie d'interaction du noyau avec le cortège est différente de zéro uniquement pour les électrons s. En introduisant la valeur quadratique moyenne du rayon nucléaire, il vient

$$E(C) = \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(o)|^2 < R^2 >$$

Relativement à l'énergie E_g du noyau ponctuel, l'énergie du noyau de volume fini est, dans le niveau fondamental,

$$E_g + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(o)|^2 < R_g^2 >$$

et dans le premier niveau excité

$$E_e + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(o)|^2 \langle R_e^2 \rangle$$

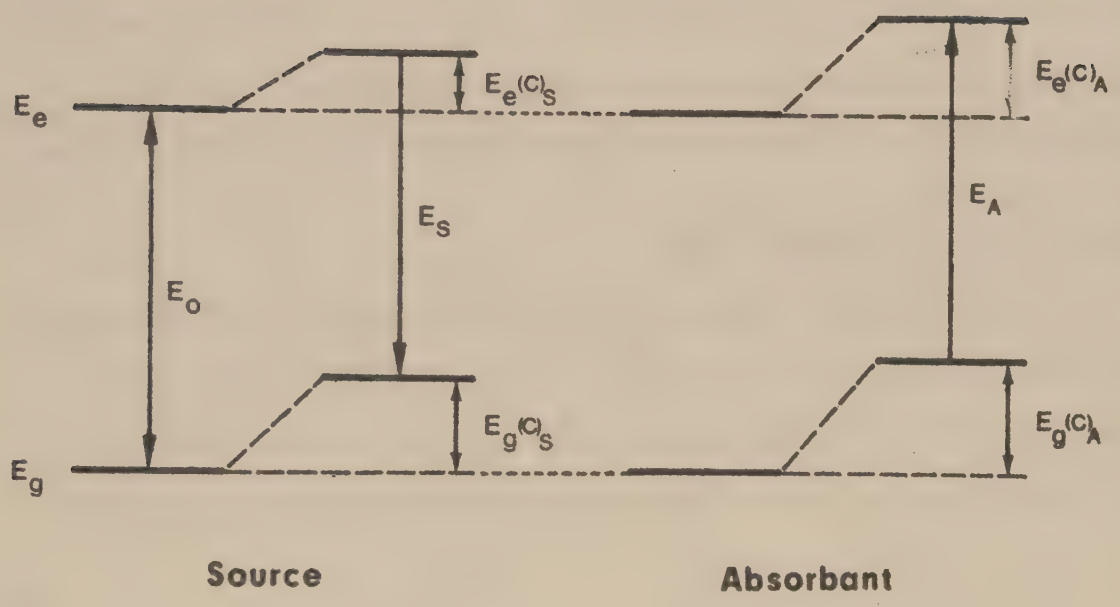


Figure 5 - Déplacement chimique de la raie de résonance. E_g et E_e se rapportent au noyau ponctuel $E_e(C)$et $E_g(C)$au noyau réel

A l'émission (figure 5) l'énergie du photon γ est

$$E_S = E_o + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(o)|_S^2 \quad [\langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle]$$

l'indice S se rapportant à la *source*. Une expression similaire est établie pour l'*absorbant* (indice A). On en déduit le *déplacement chimique* de la raie de résonance pour un couple source-absorbant donné

$$E_A - E_S = \delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 [\langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle] [|\psi(o)|_A^2 - |\psi(o)|_S^2] \qquad (5)$$

Avec les substitutions $\langle R^2 \rangle = \frac{3R^2}{5}$ et $(\Delta R)^2 = \langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle \# 2\, R \Delta R$ on obtient finalement

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \left[|\psi(o)|_A^2 - |\psi(o)|_S^2 \right] \qquad (7)$$

Pour le noyau ^{57}Fe, $\frac{\Delta R}{R}$ est négatif [$(-0,9 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ d'après [8])].

Ainsi pour une source donnée et différents absorbants, δ est d'autant plus négatif que la densité électronique au site du noyau est plus grande.

2. Effet Doppler de second ordre

L'énergie de la raie Mössbauer dépend de la température : c'est l'effet Doppler de second ordre ΔE, qui produit un déplacement s'ajoutant à δ. La correction, purement relativiste, a pour origine la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$ du noyau dans la source ou l'absorbant :

$$\Delta E = - E_o \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \qquad (8)$$

Pour un couple source-absorbant, le déplacement de la raie Mössbauer est

$$\Delta D = \frac{E_o}{2c^2} \left[\langle v^2 \rangle_S - \langle v^2 \rangle_A \right]$$

Le déplacement de l'énergie de résonance est proportionnel à l'énergie cinétique moyenne des atomes Mössbauer dans le réseau, qui est reliée à la chaleur spécifique C_p du solide [10] :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta D}{E_o} \right) = - \frac{C_p}{2c^2} \qquad (9)$$

Pour le fer, à 300° K, la variation relative de l'énergie des photons par degré K est $2,2 \times 10^{-15}$.

A très haute température (lorsque $k_b T \gg \hbar\omega_j$), $\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_b T$ et

$$\Delta D = - \frac{3E_o}{2Mc^2} k_b T \qquad (10)$$

c) Interaction quadrupolaire E(Q)

1. Hamiltonien d'interaction

L'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique (GCE) créé au site du noyau par les charges environnantes est

$$\mathcal{H}_Q = \vec{Q}\,\vec{\nabla}E$$

$\vec{Q}$ est le tenseur définissant le moment quadrupolaire, $\vec{\nabla}E$ le tenseur du GCE. Dans un système de référence convenablement choisi, le GCE est diagonalisé ; les 3 composantes q_{ii} satisfont la loi de Laplace $\Sigma\, q_{ii} = 0$. Le GCE est ainsi déterminé par deux paramètres indépendants :

- la composante suivant l'axe z

$$q_{zz} \equiv eq$$

- le paramètre d'asymétrie

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$$

et 3 angles d'Euler situant les axes de référence. Le choix des axes est généralement fait de sorte que

$$|\, q_{zz} \,| \geq |\, q_{yy} \,| \geq |\, q_{xx} \,|$$

En exprimant le tenseur $\vec{Q}$ en fonction du spin nucléaire I, l'hamiltonien prend les formes [11] équivalentes suivantes :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(q_{xx}\hat{I}_x^2 + q_{yy}\hat{I}_y^2 + q_{zz}\hat{I}_z^2 \right) \qquad (11)$$

ou

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}\left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2 \right) \right] \qquad (12)$$

Le moment quadrupolaire de ^{57}Fe est différent de zéro seulement dans le niveau excité ($I_e = 3/2$). La matrice d'interaction correspondante est (en posant $A = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}$) :

$$\left\langle \frac{3}{2}\, m' \middle| \mathcal{H}_Q \middle| \frac{3}{2}\, m \right\rangle = \begin{bmatrix} 3A & 0 & \eta A/3 & 0 \\ 0 & -3A & 0 & \eta A/3 \\ \eta A/3 & 0 & -3A & 0 \\ 0 & \eta A/3 & 0 & 3A \end{bmatrix}$$

La résolution du déterminant séculaire aboutit aux valeurs et vecteurs propres [13] :

$E_+ = 3A\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ $\quad |+\rangle = N_+ (\lambda_+ |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle + |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$

$E_- = -3A\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ $\quad |-\rangle = N_- (\lambda_- |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle + |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$

$E'_- = -3A\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ $\quad |-\rangle' = N_- (\lambda_- |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle + |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle)$

$E'_+ = 3A\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ $\quad |+\rangle' = N_+ (\lambda_+ |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle + |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle)$

avec $N_\pm = [1 + \lambda_\pm^2]^{-1/2}$ et $\lambda_\pm = \frac{\sqrt{3}}{\eta}\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}\right)$

Les règles de sélection des transitions entre l'état fondamental et les états excités découlent des lois de conservation du moment angulaire et de la parité. La transition du niveau de 14,4 keV est essentiellement de caractère M1 (0,006 % E_2). La règle de sélection correspondante est $\Delta m = 0, \pm 1$ où m représente la projection du moment angulaire total du noyau sur un axe de référence.

En présence d'un GCE non nul, le spectre Mössbauer d'un absorbant par rapport à une source à raie unique (GCE = 0) présente 2 raies (figure 6) correspondant aux transitions $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{3}{2}$ (transition π d'énergie E_π) et $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$ (transition σ d'énergie E_σ).

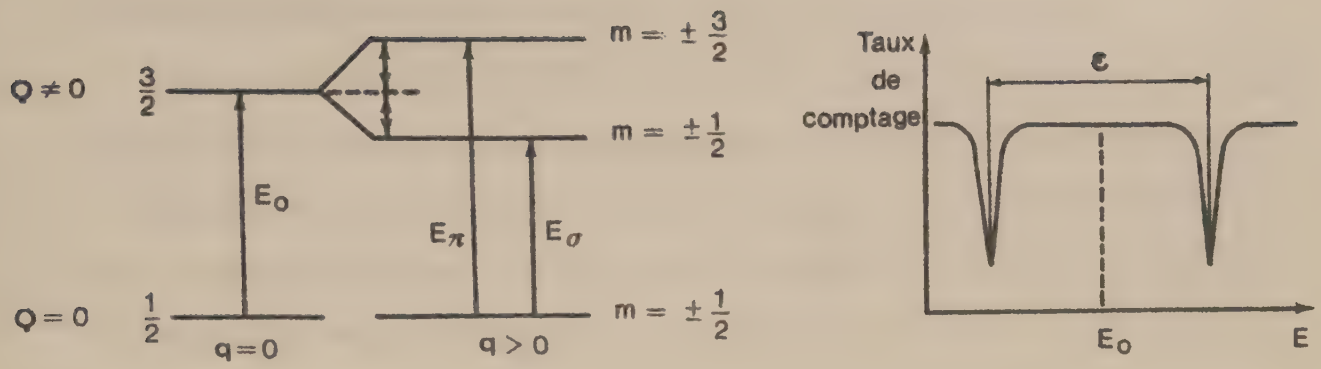


Figure 6 - Eclatement quadrupolaire de la raie de résonance en présence d'un GCE > 0. L'écart entre les 2 pics est $\varepsilon = \frac{e^2qQ}{2}$ pour un champ à symétrie axiale ($\eta = 0$)

2. Intensité des raies du doublet

Une attention particulière doit être portée à la discussion de l'intensité des pics d'un doublet quadrupolaire en raison de l'incidence sur l'interprétation des spectres relevés au cours de ce travail.

α) Généralités

L'intensité relative des raies est définie par

- la probabilité dès transitions entre deux niveaux nucléaires de moments angulaires différents et

- un facteur angulaire qui dépend de la polarisation des photons γ.

L'état excité $|I_e\ m_e>$ est couplé à l'état fondamental $|I_g\ m_g>$ et au photon émis $|JM>$ par les coefficients de Clebsch-Gordan ; les intensités des raies sont proportionnelles au carré des intégrales de recouvrement $<I_g\ m_g|\ <JM|\ I_e\ m_e>$, c'est-à-dire des coefficients de Clebsch-Gordan, qui se trouvent dans divers ouvrages [12].

L'intensité et la polarisation d'un rayonnement électromagnétique sont décrites par les projections des vecteurs électrique et magnétique associés (perpendiculaires à l'axe de propagation du photon) sur la direction d'observation z et sur un plan perpendiculaire xy. Le facteur angulaire dépend de la proportion des photons polarisés à droite et à gauche, dont les vecteurs caractéristiques se trouvent dans le plan xy.

On rappelle ici les conclusions relatives à un rayonnement M1.

β. Intensité des raies dans quelques cas particuliers (GCE ≠ 0, H = 0)

- Monocristaux.

Dans un monocristal à symétrie axiale, dont l'axe principal du GCE fait un angle θ avec $\vec{k}$ (vecteur d'onde du rayonnement γ), le rapport R des intensités des raies est

$$R = \frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{1 + \cos^2\theta}{\frac{5}{3} - \cos^2\theta} \qquad (14)$$

Le cas plus général a été étudié par KARYAGIN [13]. Le fait à retenir est que R dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction de propagation des photons.

- Composés microcristallins (poudres).

Les intensités des raies (source ou absorbant) sont obtenues en sommant sur une sphère les fonctions angulaires précédentes :

$$R = \frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} I_\pi \sin\theta \, d\theta \, d\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} I_\sigma \sin\theta \, d\theta \, d\varphi} \qquad (15)$$

Ce rapport est trouvé égal à l'unité dans tous les cas ($\eta = 0$ ou $\eta \neq 0$) et en l'absence d'autres effets les surfaces des deux pics d'un doublet sont égales.

γ. Origine de l'asymétrie des raies d'un doublet quadrupolaire

L'explication la plus immédiate revient à invoquer la présence de deux sites ou états différents des atomes de fer dans la source ou dans l'absorbant, dont les raies correspondantes seraient superposées. Cette affirmation est autorisée dans la mesure où les phénomènes suivants peuvent être exclus :

- Dans le cas de produits cristallisant facilement, la poudre peut être inhomogène ; les petits monocristaux conservent une orientation préférentielle malgré le broyage. Cette hétérogénéité est mise en évidence en relevant un second spectre avec le même produit, après avoir modifié la direction de propagation des photons par rapport au support de la poudre.

  L'inégalité des pics peut être atténuée par un broyage du composé en présence de poudres inertes telles que l'alumine, la poudre de verre, ou de graisses non réactives.

  Inversement, elle est accentuée dans le cas de composés préparés par des cristallisations lentes à partir de solutions.

- Le facteur f de Lamb-Mössbauer peut présenter une anisotropie lorsque le noyau étudié se trouve dans un environnement de symétrie non cubique. Il est alors nécessaire d'introduire un nouveau facteur angulaire et le rapport R est différent de l'unité (Effet Karyagin ou Goldanskii) [14].

  Dans le modèle du solide constitué d'un assemblage d'oscillateurs harmoniques,

$$f = \exp - \{ k^2 [(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \cos^2\theta + (\langle y^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \sin^2\theta \cos^2\varphi + \langle x^2 \rangle] \} \quad (16)$$

$\langle z^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ représentent les amplitudes quadratiques moyennes des vibrations de l'atome dans le solide.
$\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ est l'anisotropie longitudinale, $\langle y^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ l'anisotropie axiale [15].

Dans un milieu isotrope, ces deux termes sont nuls ; on retrouve l'expression

$$f = e^{- k^2 \langle x^2 \rangle}$$

On prévoit intuitivement - et l'expérience le vérifie - que l'anisotropie augmente avec la température, et il en est de même du rapport R.

- Lorsque la durée τ_e de relaxation électronique et la vie moyenne τ du niveau nucléaire sont de l'ordre de ω_L^{-1} où ω_L est la fréquence de Larmor du noyau, des effets de relaxation conduisent à une inégalité des hauteurs des raies.

Selon BLUME [16], les raies ont même surface, et par conséquent des largeurs différentes.

Les durées de relaxation spin - réseau diminuent lorsque la température augmente, ce qui entraîne une diminution de l'inégalité des raies. Dans le cas d'effets de relaxation du type spin - spin, l'effet de la température est négligeable ; la durée de relaxation et partant l'inégalité des pics, augmentent lorsque la concentration des ions paramagnétiques diminue dans le réseau.

3. Intérêt chimique de l'éclatement quadrupolaire

Le GCE dépend de l'asymétrie de l'environnement du noyau et de la nature des liaisons chimiques. Un calcul précis du tenseur GCE implique la détermination *ab initio* de la distribution des charges électroniques autour du noyau considéré à l'aide des fonctions d'onde électroniques. Dans le cas des composés des métaux de transition ce calcul reste encore très approché ; nous serons amenés à introduire des simplifications qui tiendront compte de la nature réelle des liaisons.

Le tenseur GCE a une double origine :

- Les *électrons de valence* de l'atome Mössbauer, et notamment les électrons des couches p et d qui ne sont pas complètes, contribuent au GCE par le terme q_{val}. La contribution des électrons s qui présentent une distribution à symétrie sphérique autour du noyau, est nulle.
- Les *charges ioniques* distribuées dans le réseau cristallin interviennent par le terme $q_{rés}$. Les composés du fer étudiés dans ce travail présentent généralement un caractère ionique prononcé. Le calcul du GCE est alors effectué à l'aide d'un modèle qui assimile les charges réelles à des charges ponctuelles q_i. Le potentiel électrostatique au centre du noyau de fer est :

$$V = \frac{q_i}{r}$$

Avec $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, les composantes du GCE dans des coordonnées cartésiennes et polaires sont les suivantes :

$$q_{xx} = \sum_i q_i \left(\frac{3x^2 - r^2}{r^5}\right) = \sum_i q_i \left(\frac{3\sin^2\theta\cos^2\Phi - 1}{r^3}\right)$$

$$q_{yy} = \sum_i q_i \left(\frac{3y^2 - r^2}{r^5}\right) = \sum_i q_i \left(\frac{3\sin^2\theta\sin^2\Phi - 1}{r^3}\right)$$

$$q_{zz} = \sum_i q_i \left(\frac{3z^2 - r^2}{r^5}\right) = \sum_i q_i \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)$$

(17)

$$q_{xy}=q_{yx} = \sum_i 3q_i \frac{xy}{r^5} = \sum_i 3q_i \left(\frac{\sin^2\theta\sin\Phi\cos\Phi}{r^3}\right)$$

$$q_{zx}=q_{xz} = \sum_i 3q_i \frac{xz}{r^5} = \sum_i 3q_i \left(\frac{\sin\theta\cos\theta\cos\Phi}{r^3}\right)$$

$$q_{yz}=q_{zy} = \sum_i 3q_i \frac{yz}{r^5} = \sum_i 3q_i \left(\frac{\sin\theta\cos\theta\sin\Phi}{r^3}\right)$$

α) Contribution du réseau ($q_{rés}$)

Le GCE créé par les ions du réseau est calculé dans l'approximation coulombienne des charges ponctuelles à l'aide des relations (17). Si le tenseur GCE est diagonalisé dans le système considéré, il reste :

$$q_{zz} = \sum_i q_i \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}\right)$$

et des expressions similaires pour q_{yy} et q_{xx}.

On en déduit :

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$$

La sommation ne converge que lentement et le calcul est réalisé à l'aide d'un ordinateur. Lorsque la structure du réseau est bien connue, la principale cause d'incertitude est l'indétermination de la valeur q_i à attribuer aux ions.

β) Contribution des électrons de valence (q_{val})

On remplace dans les expressions précédentes q_i par $\int \rho d\tau$, où ρ représente la densité de la charge électronique.

Les expressions (17) deviennent alors :

$$q_{zz} = \int_\tau \psi^* (3 \cos^2\theta - 1) \psi < \frac{q}{r^3} > d\tau$$

Les fonctions d'onde électroniques ψ sont des combinaisons linéaires des fonctions propres du moment angulaire, de la forme :

$$\psi = N \sum_{-L}^{+L} C_M \psi_{LM}$$

où N est le facteur de normalisation

$$N = \left[\sum_{-L}^{+L} (C_M)^2 \right]^{-1/2}$$

Appliquant la méthode des opérateurs équivalents de BLEANEY et STEVENS [17] on obtient

$$q_{xy} = q \frac{3\hat{x}\hat{y}}{\hat{r}^5}$$

$$q_{xx} = q \frac{3\hat{x}^2 - \hat{r}^2}{\hat{r}^5}$$

Les autres termes sont obtenus par permutation des indices.

Pour un ensemble d'états de même L, on écrit :

$$\hat{x} = k' \hat{L}_x$$

...

$$\hat{r}^2 = k' \hat{L}^2$$

Les propriétés de commutation des opérateurs spatiaux et des moments angulaires sont identiques. Il apparaît

$$q_{xx} = k (3\hat{L}_x^2 - \hat{L}^2) \quad \text{où} \quad k = k' q \langle \hat{r}^{-5} \rangle$$

$$q_{xy} = \frac{3k}{2} (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)$$

Après introduction des opérateurs de glissement, on obtient [18] :

$$q_{xx} = k [\frac{3}{4} (\hat{L}_+^2 + \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_-^2) - \hat{L}^2]$$

$$q_{yy} = k [-\frac{3}{4} (\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 - \hat{L}_+ \hat{L}_- - \hat{L}_- \hat{L}_+) - \hat{L}^2]$$

$$q_{zz} = k [3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2]$$

$$q_{xy} = q_{yx} = \frac{3k}{4i} [\hat{L}_+^2 - \hat{L}_-^2]$$

$$q_{xz} = q_{zx} = \frac{3k}{4} [\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hat{L}_- \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_+ + \hat{L}_z \hat{L}_-]$$

$$q_{yz} = q_{zy} = \frac{3k}{4i} [\hat{L}_+ \hat{L}_z - \hat{L}_- \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_+ - \hat{L}_z \hat{L}_-]$$

La constante k est évaluée en appliquant les opérateurs $\hat{q}$ à une fonction d'onde monoélectronique :

$$<2,0|\,\hat{q}_{yy}\,|\,2,0> = 3k = q_{yy}$$

On trouve de même :

$$q_{xx} = 3k \qquad q_{zz} = -6k \qquad q_{xy} = q_{yz} = q_{xz} = 0$$

L'application directe des formules (17) à la fonction d'onde

$$|\,2,0> = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1)$$

conduit à

$$<2,0|\,\hat{q}_{zz}\,|\,2,0> = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(3\cos^2\theta - 1)^3 \sin\theta\, d\theta\, d\Phi\, <qr^{-3}> = \frac{4}{7}<qr^{-3}>$$

d'où l'on déduit

$$k = -\frac{2}{21}\,<qr^{-3}>$$

Les composantes q_{val} du GCE pour les orbitales d sont indiquées dans le tableau I.

	$\|\ \omega>$	q_{zz}	$q_{xx} - q_{yy}$
d_z2	$\|\ 2,0>$	$\frac{4}{7}<qr^{-3}>$	0
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\|\ 2,2> + \|\ 2,-2>}{\sqrt{2}}$	$-\frac{4}{7}<qr^{-3}>$	0
d_{xz}	$\frac{\|\ 2,1> + \|\ 2,-1>}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{7}<qr^{-3}>$	$\frac{6}{7}<qr^{-3}>$
d_{yz}	$\frac{\|\ 2,1> - \|\ 2,-1>}{i\sqrt{2}}$	$\frac{2}{7}<qr^{-3}>$	$-\frac{6}{7}<qr^{-3}>$
d_{xy}	$\frac{\|\ 2,2> - \|\ 2,-2>}{i\sqrt{2}}$	$-\frac{4}{7}<qr^{-3}>$	0

Tableau I - Contribution des électrons des orbitales d au GCE

Les valeurs de q_{val} et $q_{rés}$ ainsi calculées doivent être affectées d'un terme correctif (coefficients de Sternheimer) en raison de la polarisation par le GCE des couches électroniques internes (remplies ou demi-remplies) [18].

L'expression de l'énergie d'interaction quadrupolaire est alors :

$$\epsilon = \frac{1}{2} e^2 qQ \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2}$$

avec

$$q = (1 - R) q_{val} + (1 - \gamma_\infty) q_{rés} \qquad (20)$$

$$\eta q = (1 - R)\, \eta_{val}\, q_{val} + (1 - \gamma_\infty)\, \eta_{rés}\, q_{rés}$$

R et γ_∞ sont les facteurs de polarisation de Sternheimer.

Dans un réseau parfaitement ionique de $Fe^{3+}(^6S_{5/2})$, seul intervient $q_{rés}$ dans le calcul de ϵ. Dans le cas de $Fe^{2+}(^5D_4)$, la contribution q_{val} est obtenue à partir de la fonction propre et de l'énergie propre du 6ème électron 3d.

d) Interaction magnétique hyperfine

La dégénérescence des états nucléaires excité et fondamental est totalement levée sous l'effet d'un champ magnétique.

L'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ est :

$$\mathcal{H}_m = - \vec{\mu}\, \vec{H} = - g\mu_n\, \vec{I}\, \vec{H} \qquad (21)$$

g est le facteur "g" nucléaire, μ_n le magnéton nucléaire.
Les énergies correspondantes sont :

$$E_m = - g \mu_n\, H m_I \qquad (22)$$

où m_I représente le nombre quantique magnétique. Pour que le spectre hyperfin soit résolu, il est nécessaire que la distance entre deux niveaux consécutifs soit supérieure à la largeur naturelle de la raie, soit

$$\Delta E_m = |g| \mu_n H \geq \Gamma$$

Cette condition peut être exprimée en fonction de la fréquence de Larmor $\omega_L = \frac{|g| \mu_n H}{\hbar}$ du noyau, soit

$$\omega_L \tau \geq 1$$

Cette condition est satisfaite dans le cas du noyau ^{57}Fe lorsque $H \geq 10$ kG.

Dans le cas d'une interaction magnétique et électrique quadrupolaire combinée , l'hamiltonien total est :

$$\mathcal{H} = \vec{Q} \vec{\Delta E} - \vec{\mu} \vec{H}$$

Il n'existe pas de solution simple pour cet hamiltonien dans le cas général.

Au cours de ce travail, nous ne rencontrerons que peu d'exemples d'interaction magnétique hyperfine. Dans le cas le plus simple d'une source à raie unique non polarisée et d'un absorbant présentant un champ magnétique interne au site du noyau (ou vice versa), le spectre Mössbauer présente 6 composantes correspondant aux transitions autorisées par les règles de sélection $\Delta m = 0, \pm 1$ entre les deux sous-niveaux de l'état 1/2 et les quatre sous-niveaux de l'état 3/2.

Les intensités des raies, déterminées par le produit d'un facteur angulaire (angle entre la direction de $\vec{H}_{int}$ et la direction de propagation du photon) et les coefficients de Clebsch-Gordan sont indiquées dans le tableau II.

Transition (à l'absorption)	Δm	Intensité
$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{3}{2}$	± 1	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$
$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$	0	$\sin^2\theta$
$\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}$	∓ 1	$\frac{1}{4}(1+\cos^2\theta)$

Tableau II - Intensités des raies du spectre magnétique hyperfin

Ainsi, pour une distribution angulaire isotrope, les intensités des 6 raies (par énergie croissante) sont dans les rapports 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. On déduit facilement de l'écart entre les raies d'un spectre hyperfin la valeur de H_{int}, puisque les moments magnétiques μ_e et μ_g sont connus par ailleurs.

L'intensité du champ magnétique interne dépend de la structure des composés. Le champ magnétique est la somme de trois termes :

$$H_{int} = H_S + H_L + H_D$$

La contribution H_S par contact de Fermi, étudiée théoriquement par Freeman et Watson [19], s'exprime selon

$$H_S = -\frac{8\pi}{3} g_I g \mu_o \mu_N \hat{S} |\psi(o)|^2 \hat{I}$$

$|\psi(o)|^2$ représente la densité des électrons au centre du noyau, $\hat{S}$ et $\hat{I}$ sont les opérateurs de moment angulaire de spin électronique et nucléaire,

μ_o et μ_N les magnétons de Bohr et nucléaires, g et g_I les rapports gyromagnétiques.

Les spins des couches s remplies sont polarisés par interaction avec le spin de la couche externe ; il en résulte un spin net au site du noyau, donnant naissance à un champ H_S qui est une fonction de la délocalisation des électrons externes, et par suite de la nature des liaisons chimiques.

H_L représente la contribution du moment orbital des électrons :

$$H_L = -2\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle$$

β est le magnéton de Bohr

H_D exprime l'interaction dipolaire avec le spin de l'atome

$$H_D = \frac{2}{7} \beta \langle r^{-3} \rangle \langle 0 | L_i^2 - \frac{L(L+1)}{3} | 0 \rangle = \beta q$$

$| 0 \rangle$ est la fonction d'onde orbitale de l'ion. Ce dernier terme est proportionnel à l'éclatement quadrupolaire.

Pour les ions Fe^{3+}, H_D et H_L sont nuls. Il existe alors une relation simple entre la grandeur du champ magnétique interne et la covalence des liaisons. Dans le cas des ions Fe^{2+}, la situation est beaucoup plus complexe puisque tous les termes interviennent.

Deuxième Chapitre

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Généralités

Comme pour la plupart des méthodes spectroscopiques de résonance, la technique expérimentale consiste à détruire, puis à rétablir les conditions de résonance. A cet effet, il suffit d'animer la source ou l'absorbant d'un mouvement de translation avec une vitesse v de quelques mm/s. L'énergie E du photon γ d'énergie nominale E_o est modifiée par l'effet Doppler :

$$E = E_o \pm \frac{v}{c} E_o$$

La vitesse positive correspond au déplacement de la source vers l'absorbant. Relever un *spectre Mössbauer*, c'est tracer la courbe représentant le taux de comptage du rayonnement transmis par l'*absorbant* en fonction de la vitesse relative de la source et de l'absorbant. Le taux de comptage est *minimal* à la résonance.

Une expression de l'intensité relative du rayonnement transmis par l'absorbant en fonction de l'énergie des photons incidents a été établie entre autres par O'CONNOR [20] à partir de la section efficace d'absorption résonnante (5).

Pour un absorbant très mince,

$$\frac{R_\infty - R_v}{R_\infty} = \frac{N x\, ff'}{2} \frac{(\Gamma/E_o)^2}{4\frac{v^2}{c^2} + \left(\frac{\Gamma}{E_o}\right)^2} \qquad (23)$$

avec

R_v, intensité transmise à la vitesse v

R_∞, intensité transmise à une vitesse suffisamment élevée pour qu'il n'y ait aucune absorption résonnante

f et f', facteurs de Lamb-Mössbauer de la source et de l'absorbant, respectivement

N, nombre de noyaux de ^{57}Fe par unité de volume

x, épaisseur de l'échantillon.

La résonance est établie pour v = 0

La largeur théorique de la raie de résonance est

$$\Gamma = \Gamma_A + \Gamma_S = \frac{2\hbar}{\tau} \qquad (24)$$

avec Γ_A et Γ_S les largeurs des raies d'absorption et d'émission. Pour un absorbant d'épaisseur effective $t = Nx\sigma_o f'$, la largeur de la raie expérimentale du spectre est

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_A + \Gamma_S + 0,27\,\Gamma t \qquad (25)$$

SHIRLEY [21] a établi une relation semi-empirique de l'aire A d'un pic du spectre Mössbauer pour des absorbants de faible épaisseur :

$$A = \frac{\pi}{2} \frac{c\Gamma f t}{E_o} (1 - 0,24t + 0,04t^2) \qquad (26)$$

valable à 3 % près lorsque $t \leq 2$.

2. Description du spectromètre Mössbauer

La plus grande partie de ce travail a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à accélération constante conçu par CRANSHAW(*)[22] (figure 7). Les sources Mössbauer sont constituées par divers composés

(*) 20th Century Electronics, Croydon (Surrey), Grande Bretagne.

de cobalt marqués par ^{57}Co ; elles sont immobiles. L'absorbant, mobile, est du ferrocyanure de sodium $Na_4 Fe(CN)_5$, $10H_2O$ enrichi à 90 % en ^{57}Fe et enrobé dans une matrice solide. Le spectre de cet absorbant, par rapport à une source $^{57}Co/Pd$, ne comprend qu'une seule raie, de largeur $\Gamma = 0,35$ mm/s.

Les détecteurs des photons de 14,4 keV sont des compteurs proportionnels Reuter-Stokes à fenêtre de béryllium, remplis d'un mélange de krypton (10 %) et de méthane (90 %) ; ils présentent une bonne efficacité et une excellente résolution (10 % pour les photons de 14,4 keV).

Le transducteur est un élément vibrant Goodmans équipé d'une deuxième bobine prélevant le signal de vitesse. Il lui est appliqué un signal de commande en dents de scie ; la fréquence de vibration (20 Hz) est choisie de façon à éviter les harmoniques supérieures.

Les spectres sont relevés sur un bloc mémoire B.M. 25 Intertechnique à 1024 canaux. L'avance des canaux de l'analyseur, fonctionnant en *multiéchelle recyclé* est commandée par un *générateur - horloge* qui alimente simultanément le générateur de fonction, de façon à synchroniser l'*avance adresse* et la *fonction vitesse* des transducteurs. La linéarité de ce système s'est avérée satisfaisante.

Selon l'usage, l'étalonnage en vitesse est obtenu à partir du spectre d'un absorbant constitué d'une feuille de fer enrichi en ^{57}Fe, par rapport à une source $^{57}Co/Pd$. L'éclatement du niveau fondamental est en effet connu à partir de mesures de R.M.N. (3,924 mm s^{-1} à 298°K).

La stabilité des étalonnages dans le temps pose un problème plus délicat et plus important. Sur une période d'une semaine, la position des pics varie d'un demi canal dans les meilleures conditions, et en tout état de cause, la dérive ne dépasse pas un canal par semaine. La durée d'une expérience est de 24 à 48 heures environ.

La partie originale de notre installation est l'utilisation d'un seul bloc mémoire pour réaliser simultanément deux expériences indépendantes de spectroscopie Mössbauer (figure 7).

Le fonctionnement est le suivant : la période du *générateur horloge* étant de 80 µs , les impulsions de deux sélecteurs monocanaux sont enregistrées pendant 80 µs dans deux registres primaires d'une capacité de 15 coups. A la fin de ce laps de temps, les portes d'entrée du registre arithmétique sont fermées durant deux µs , pendant lesquelles les contenus des registres primaires sont vidés dans deux registres secondaires. Les entrées des registres primaires sont à nouveau ouvertes pendant 80 µs durant lesquelles les contenus des registres secondaires sont transférés en série séquentiellement dans les deux sous-groupes de la mémoire. Le processus continue ainsi jusqu'à la saturation de l'adresse du bloc mémoire, dont le signal redéclenche un nouveau cycle et sert à assurer la synchronisation du système vibrant.

Du fait que les variations de distance de la source au compteur sont très faibles avec ce système, l'effet d'angle solide est négligeable : en l'absence d'absorbant, le spectre fourni par une source mobile est une droite et non une parabole.

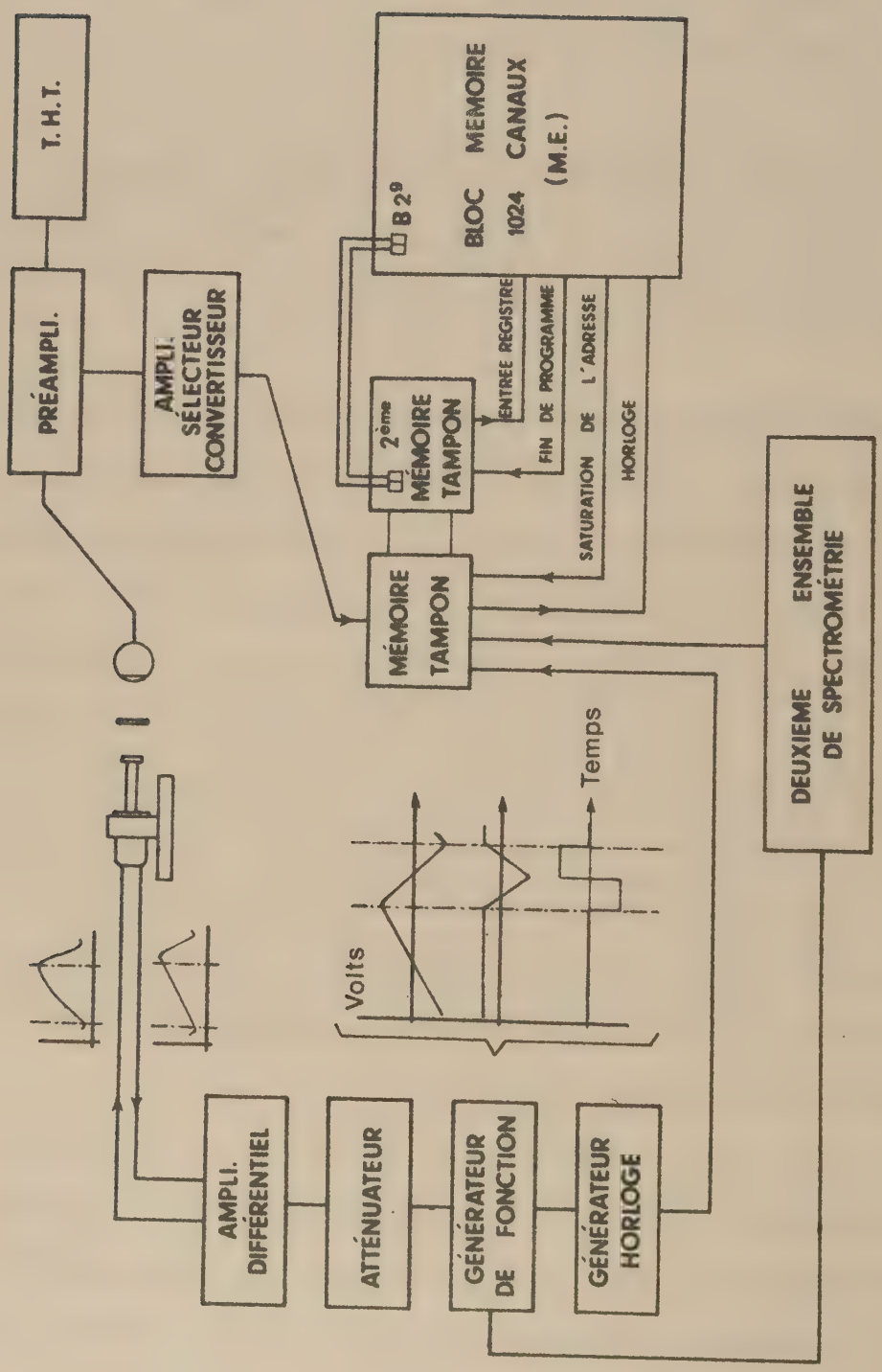
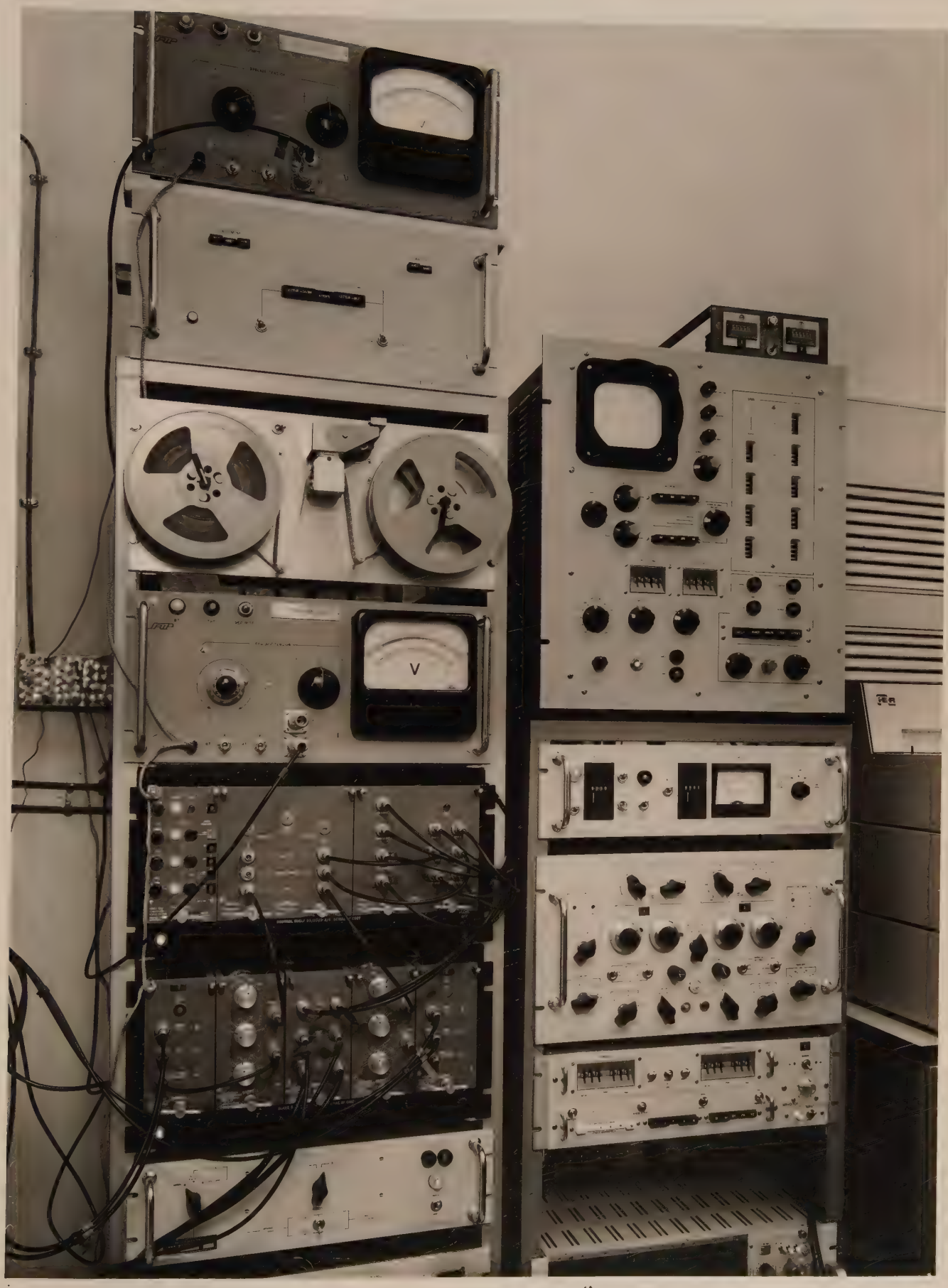


Figure 7 - Schéma de principe du spectromètre Mössbauer



ENSEMBLE DE SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER :
PARTIE ELECTRONIQUE

DISPOSITF EXPERIMENTAL DE SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER :

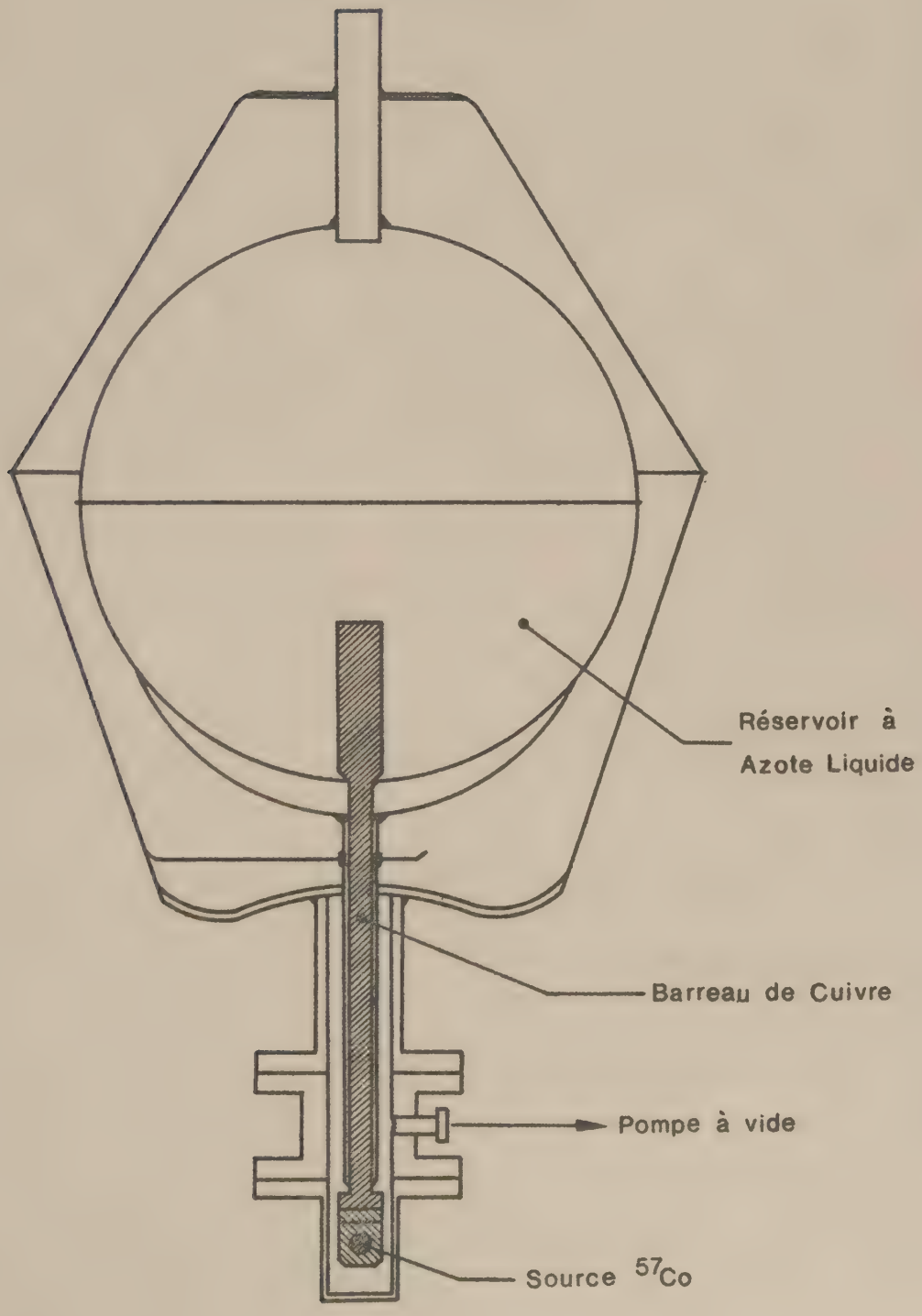


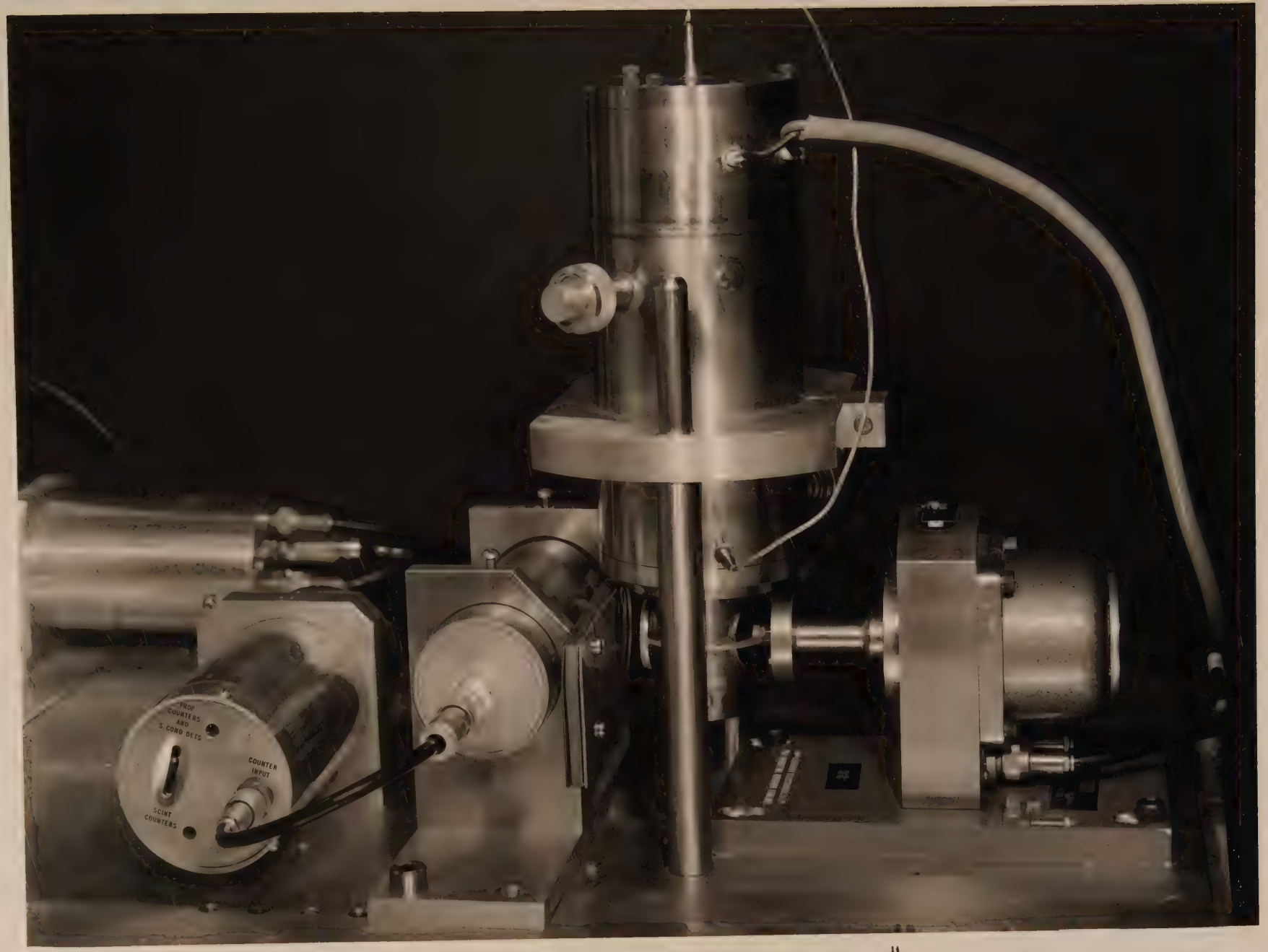
Figure 8a - Cryostat pour le refroidissement des sources de spectrométrie Mössbauer

3. Fours et dispositifs cryogéniques

Les spectres ont généralement été relevés en maintenant l'absorbant à la température ambiante, et en faisant varier la température de la source entre 90 et 800°K. La température est mesurée dans tout le domaine à l'aide de thermocouples chromel-alumel. Le refroidissement est assuré à l'aide d'un cryostat à azote liquide représenté sur la figure 8a. Les températures de 100 à 200°K sont obtenues par chauffage régulé du support de la source au-dessus de la température d'ébullition de l'azote liquide. La stabilité en température est meilleure que 1 degré. Les expériences au-dessus de la température ambiante sont généralement réalisées en maintenant la source sous vide afin d'éviter l'échauffement du transducteur et l'oxydation éventuelle des produits étudiés. La stabilité en température au cours du temps est également de 1 degré environ.

4. Méthodes d'interprétation des résultats

L'étalonnage des appareils est réalisé avant chaque mesure. La position de la vitesse zéro est déterminée en relevant successivement deux spectres : l'un avec la source mobile, le second avec la source immobile, et *mutatis mutandis* pour l'absorbant. La médiane des positions respectives des pics lors de ces deux expériences détermine l'abscisse de la vitesse zéro. Celle-ci est située au canal 255,9± 0,2 alors qu'elle devrait se trouver au canal 256 pour une linéarité parfaite de la vitesse.



DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER :
TRANSDUCTEUR (absorbant mobile), FOUR, COMPTEUR -

La forme théorique des raies d'un spectre Mössbauer est décrite par une fonction lorentzienne, caractérisée par trois paramètres : P, position du sommet ; Γ, largeur à mi-hauteur et H, hauteur du pic. Les spectres expérimentaux sont généralement complexes, en raison de la présence simultanée d'atomes de fer dans plusieurs états physico-chimiques dont les raies caractéristiques se superposent. La décomposition des spectres expérimentaux en leurs composantes est d'abord entreprise à l'aide d'un ordinateur analogique (*).

Dans une deuxième étape, les paramètres des courbes, obtenus précédemment, sont affinés par une méthode itérative de moindres carrés à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 360-65 du Centre de Calcul du Groupe de Laboratoires du C.N.R.S. à Cronenbourg (**).

On considère que le spectre Mössbauer expérimental est la somme de n courbes lorentziennes :

$$y = \sum_{j=1}^{n} \frac{H_j}{1 + \left(\frac{x - P_j}{\Gamma_j/2}\right)^2}$$

x est l'abscisse en unités d'énergie ou de vitesse.

On connaît approximativement les paramètres : P'_j et Γ'_j des courbes, définis selon

$$P'_j = P_j + \gamma_j$$

$$\frac{2}{\Gamma'_j} = B'_j = \frac{2}{\Gamma_j} + \beta_j = B_j + \beta_j$$

avec $P_j >> \gamma_j$ et $B_j >> \beta_j$

(*) Du Pont de Nemours 310 "Curve Resolver"

(**) Nous remercions le Dr SPIJKERMAN, du N.B.S. à Washington, qui

Le développement en série de Taylor de y, limité aux termes de premier ordre en γ_j et β_j conduit à :

$$y \simeq \sum_{j=1}^{n} \frac{H_j}{1+ B_j (x-P_j)^2 + \beta_j (x-P_j)^2 - 2\gamma_j B_j (x-P_j)}$$

$$y \simeq \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{H_j}{1 + B_j(x-P_j)^2} + \frac{D_j (x-P_j)}{\left[1+B_j (x-P_j)^2\right]2} + \frac{E_j (x-P_j)^2}{\left[1 + B_j(x-P_j)^2\right]2} \right\}$$

$$D_j = 2H_j \gamma_j B_j \quad \text{et} \quad E_j = - H_j \beta_j$$

Introduisant $R_{ij} = x_i - P_j$ et $Q_{ij} = 1 + B_j (x - P_j)^2$, il faut rendre minimale l'expression :

$$S = \sum_i w_i \left\{ y_i - \sum_j \left[\frac{H_j}{Q_{ij}} - \frac{D_j R_{ij}}{Q_{ij}^2} - \frac{E_j R_{ij}^2}{Q^2_{ij}} \right] \right\}^2$$

y_i désigne le contenu du $i^{ème}$ canal et w_i le poids statistique de chaque mesure.

Les équations différentielles $\frac{\partial S}{\partial H_j} = \frac{\partial S}{\partial D_j} = \frac{\partial S}{\partial E_j} = 0$

conduisent à un système de 3n équations linéaires dont les solutions donnent les valeurs de H_j, D_j, E_j. On en déduit les valeurs γ_j et β_j. Le calcul est repris afin d'affiner les valeurs des paramètres jusqu'à ce que soit atteint un rapport de convergence satisfaisant.

La précision sur les résultats est déduite des variances des paramètres. La durée de calcul pour l'analyse d'un spectre avec un rapport de convergence de 10^{-2} est égale à une minute environ.

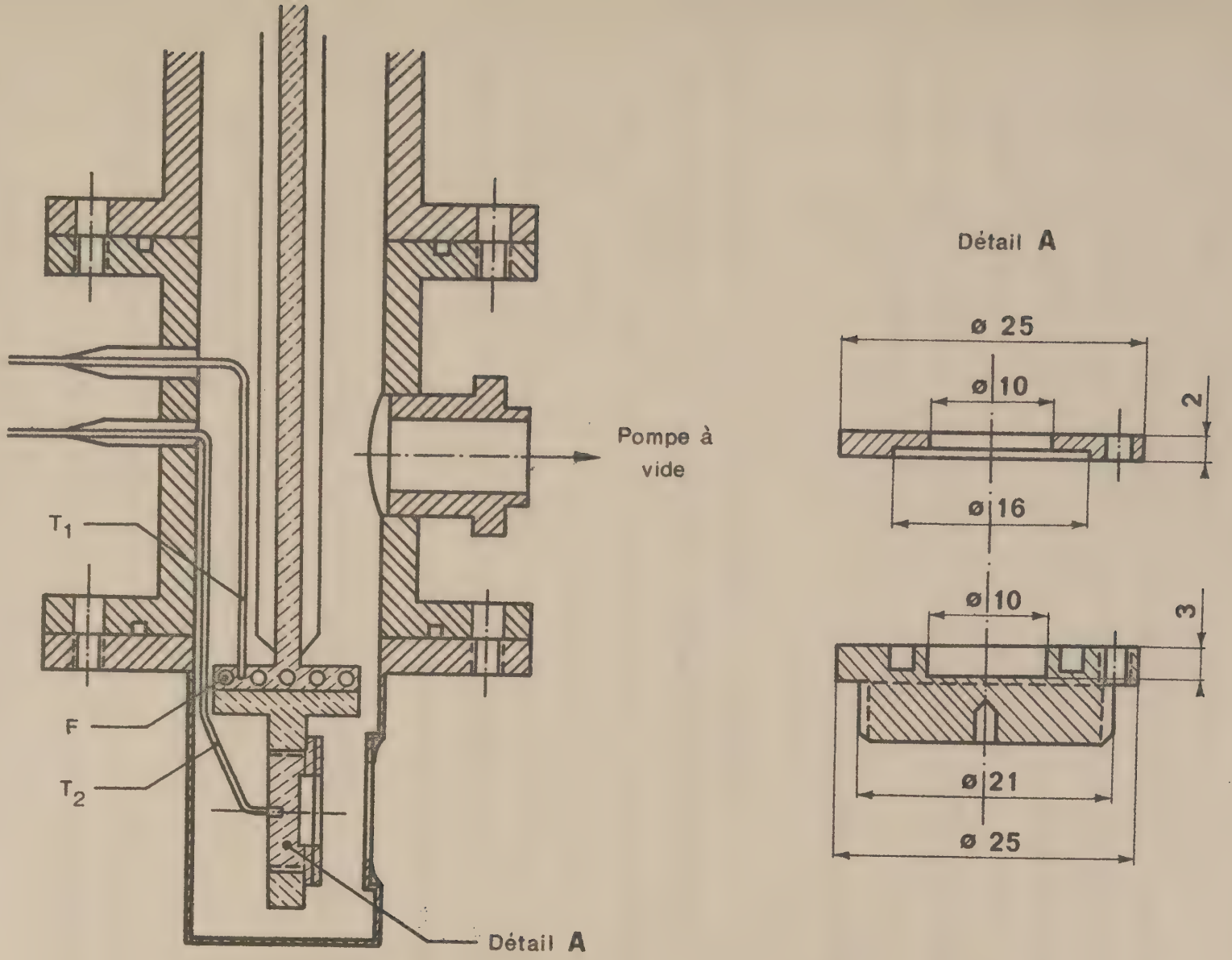


Figure 8b- Détail du cryostat: support des sources

5. Préparation et manipulation des composés étudiés

Au cours de ce travail, une douzaine de composés de cobalt marqués par ^{57}Co ont été préparés, ainsi que plusieurs sels de cobalt dopés par du fer 57. Le radioélément ^{57}Co est fourni par le Radiochemical Centre d'Amersham en solution dans HCl 0,13 N sans entraîneur. Les composés (*)$^{57}CoCl_2, nH_2O$ et $^{57}CoSO_4$, nH_2O ont été préparés par simple recristallisation des sels dissous dans une solution aqueuse contenant 0,5 à 2 mCi de ^{57}Co. Ces composés ont servi de produit de départ dans la préparation des autres sources.

Les produits radioactifs ont été manipulés derrière une hotte en verre au plomb ; le cas échéant, les préparations ont été effectuées en atmosphère inerte dans des boîtes à gants. Les composés utilisés comme sources en spectroscopie Mössbauer sont contenus dans des capsules étanches à joint d'indium et à fenêtre de béryllium ou de téflon (figure 8b). Les capsules sont réalisées en cuivre "électro" ; ce matériau assure rapidement l'équilibre thermique lors des expériences à chaud ou à froid.

Les méthodes de préparation chimique des composés de cobalt ont été recherchées dans les ouvrages courants [23]. Toutefois elles ont dû être adaptées à la préparation de quantités ne dépassant pas 50 mg ; les conditions optimales ont été réunies pour obtenir un rendement élevé en raison du prix du radioélément et pour éviter la mise en oeuvre d'activités trop élevées.

Les méthodes de préparation sont décrites succinctement ci-après.

(*) Sauf spécification contraire, l'écriture $^{57}CoCl_2$, $^{57}CoSO_4$ etc... désigne le composé marqué par ^{57}Co

Chlorure de cobalt II : $CoCl_2$, nH_2O (n = 0 , 2, 6).

$CoCl_2$, $6H_2O$ est préparé par recristallisation du sel commercial (après addition de ^{57}Co) à 38° C, en atmosphère d'azote. Le sel est soigneusement broyé. La préparation a été contrôlée après les expériences de spectrométrie Mössbauer par mesure du point de fusion.

$CoCl_2$, $2H_2O$ est obtenu à partir de $CoCl_2$, $6H_2O$ par recristallisation en atmosphère d'azote à 70° C.

La déshydratation en boîte à gants sèche, au-dessus de 180° C aboutit au sel anhydre. Les capsules contenant $CoCl_2$ sont aussitôt fermées à 180° C car le produit est très hygroscopique. La formation des hydrates successifs a été contrôlée sur une thermobalance Setaram.

Fluorure de cobalt II : CoF_2, nH_2O

CoF_2 anhydre est préparé par passage de HF gazeux sur $CoCl_2$ à 300° C, en atmosphère rigoureusement sèche, durant huit heures. L'hydrate de CoF_2, $4H_2O$ est obtenu par la décomposition du carbonate $CoCO_3$ par HF en solution 40 % à température inférieure à 40° C. Après filtration, le produit est séché par lavage à l'éther et l'alcool.

Carbonate de cobalt II : $CoCO_3$

$CoCO_3$ se forme lors du chauffage prolongé (24 h) de quantités stoechiométriques de $CoCl_2$ et $CaCO_3$, en présence d'eau, en ampoule scellée à 160° C.

Oxalates de cobalt II : CoC_2O_4, nH_2O

L'hydrate CoC_2O_4, $2H_2O$ précipite lors du mélange de quantités égales de solutions bouillantes $\frac{N}{5}$ de sulfate de cobalt et d'oxalate

Le sel anhydre est stable à l'air ambiant ; il a été préparé sur la thermobalance par chauffage lent (100°/heure) à 150°C, en atmosphère de CO_2.

Les préparations de l'hydrate CoC_2O_4, $2H_2O$ dopé par ^{57}Fe ont été réalisées de la même manière, après avoir dissout ^{57}Fe dans HCl concentré, sous argon, et en prenant soin d'utiliser des solutions dégazées afin d'éviter l'oxydation des ions ferreux.

Fluorure de cobalt III : CoF_3

Le fluorure CoF_3 est obtenu par passage de fluor à 450°C durant 4 heures sur $CoCl_2$ anhydre. Le produit est mis en capsule dans une boîte à gants sèche, après avoir été débarassé de toute trace de fluor par passage prolongé d'azote, car CoF_3 est extrêmement sensible à l'humidité de l'air ambiant.

Trifluorocobaltate (II) de potassium : $KCoF_3$

La fusion à 700°C, sous vide, d'un mélange stoechiométrique de CoF_2 et KHF_2 aboutit à la formation du complexe.

KHF_2 est précipité à partir d'une solution de $KHCO_3$ dans HF et recristallisé dans l'eau. Le mélange KHF_2 et CoF_2 est ensuite soigneusement séché sous vide à 150°C.

Hexafluorocobaltate (III) de potassium : K_3CoF_6

L'hexafluorocobaltate (III) de potassium est préparé à partir de $K_3Co(CN)_6$, contenu dans une nacelle de nickel, par passage d'un mélange d'azote et de fluor, en augmentant progressivement la température jusqu'à 320°C. La synthèse se poursuit par passage de fluor pur. L'installation est purgée par l'azote durant 24 heures avant de sortir le produit du four.

Chlorure d'hexamminecobalt III : $Co(NH_3)_6Cl_3$

Le chlorure d'hexamminecobalt (III) est obtenu à partir d'une solution ammoniacale concentrée de $CoCl_2$, $6H_2O$ et NH_4Cl par oxydation par passage d'air, en présence de carbone actif servant de catalyseur. Il est broyé après recristallisation.

La pureté et la nature des sels ont été contrôlés par diffraction de rayons X, analyse chimique, spectroscopie visible ou I.R., analyse thermogravimétrique ou analyse thermomagnétique. Le cobalt a été dosé par gravimétrie sous forme de $CoSO_4$ ou par pesée du dépôt électrolytique de Co métallique sur une électrode de platine.

Le fluor, sous forme d'ion F^-, a été analysé quantitativement par potentiométrie ou par gravimétrie [24].

Dans le cas des autres anions, nous nous sommes contentés des résultats des méthodes d'analyses physiques.

Généralement les contrôles ont porté sur des produits inactifs au moment de la mise au point des préparations. Lorsque les produits ne devaient plus être utilisés, les contrôles ont été effectués, dans la mesure du possible, par des méthodes physiques après les expériences de spectroscopie Mössbauer.

Troisième Chapitre

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER A L'ETUDE DES CONSEQUENCES CHIMIQUES DE LA CAPTURE ELECTRONIQUE DE ^{57}Co

A. INTRODUCTION

Le schéma de désintégration de ^{57}Co est représenté sur la figure 4. Le rapport des probabilités de capture dans les couches K et L est 8,9 . La capture conduit au niveau de 137 keV du ^{57}Fe , dont la vie moyenne est 8 ns . Dans 9% des cas la désexcitation de ^{57}Fe mène directement à l'état fondamental avec émission d'un photon de 137 keV ; le niveau de 14,4 keV est atteint dans 91% des cas par émission d'un photon de 123 keV .

C'est le rayonnement γ du premier niveau de ^{57}Fe qui donne lieu à l'effet Mössbauer. Les interactions hyperfines mises en évidence sont caractéristiques des liaisons et de l'environnement de ^{57}Fe dans le niveau de 14,4 keV . Ceux-ci sont déterminés par les conséquences primaires des processus nucléaires alimentant le niveau : capture électronique suivie de l'émission γ .

La capture électronique est accompagnée de l'émission d'un neutrino d'énergie maximale 600 keV ; l'énergie de recul du noyau ^{57}Fe associé à cette émission est au maximum de 3,4 eV . L'énergie de recul après l'émission du photon de 123 keV est de 0,142 eV . Ces énergies sont insuffisantes pour déplacer l'atome ^{57}Fe en position interstitielle.

Après la capture électronique, l'atome de fer se trouve dans une situation très éphémère. La lacune électronique en K (ou L) est rapidement comblée par un électron d'une couche supérieure.

L'énergie

$$E = E_K - E_L = E_1 - E_2$$

libérée au cours de ce processus peut être émise sous forme de rayons X (raie X_K) ou plus probablement être absorbée par le cortège électronique qui subit une ionisation (effet Auger) par le départ d'un électron à condition que

$$E_1 - E_2 > E_3$$

où E_3 est l'énergie de liaison de ce troisième électron. Les deux voies sont en concurrence, mais pour les atomes de masse moyenne, l'effet Auger prédomine nettement(*). Ainsi, après la première étape, la lacune en K a provoqué une double ionisation en L, celle-ci est suivie de quatre ionisations en M et ainsi de suite. Une fois déclenchée, l'ionisation en cascade par effet Auger se poursuit avec une efficacité croissante d'étape en étape(en raison de la diminution du rendement de fluorescence) et atteint rapidement les couches de valence. Compte tenu du nombre élevé de transitions possibles entre les couches et les sous-couches et des valeurs des rendements de fluorescence, le processus n'est pas univoque mais conduit à une distribution des états de charge. Le mécanisme est achevé en 10^{-14} s environ.

L'ionisation multiple par effet Auger a été mise en évidence expérimentalement en phase gazeuse par spectrométrie de charge. L'ionisation d'une couche atomique profonde (par capture électronique, par conversion interne ou par photoionisation) conduit à des états de charge élevée ; la charge maximale atteint +12 après photoionisation du krypton dans la couche K [25] et +16 dans le cas du xénon [26] . Le temps de collection des ions

(*) Le rendement de fluorescence de la couche K du fer est 0,32 ± 0,05

étant voisin de 10^{-5} s , leur durée de vie est au moins égale à cette valeur.

Les conséquences atomiques de la capture électronique de ^{57}Co ont été discutées par POLLAK [27] (figure 9) , par comparaison avec les résultats de la spectrométrie de charge du krypton. Dans un composé de Co^{2+}, le fer se trouverait dans des états de charge entre 2+ et 7+ après la capture électronique ; la charge moyenne serait comprise entre 4 et 5 . Ces valeurs sont reproduites dans le tableau III qui comprend, en outre, la distribution des états de charge du fer formé à partir d'un atome neutre de cobalt 57.

Etat de charge du fer	Probabilité (%)	
	Co^{2+}	Co^{0}
0	-	1
1+	-	5
2+	5	21
3+	21,5	25
4+	25,3	29
5+	29,5	14
6+	14,2	4
7+	4,1	-
Total	99,6	99

TABLEAU III : Probabilités de formation d'états de charge supérieurs après C.E. de $^{57}Co^{2+}$ et $^{57}Co^{0}$ (d'après [27])

En phase solide, il est certain que la neutralisation est beaucoup plus rapide que dans les gaz et jusqu'à présent les états de charge élevée n'ont jamais pu être mis en évidence. La spectroscopie Mössbauer les révèle dans la mesure où ils sont encore présents au moment de la désexcitation du niveau de 14,4 keV.

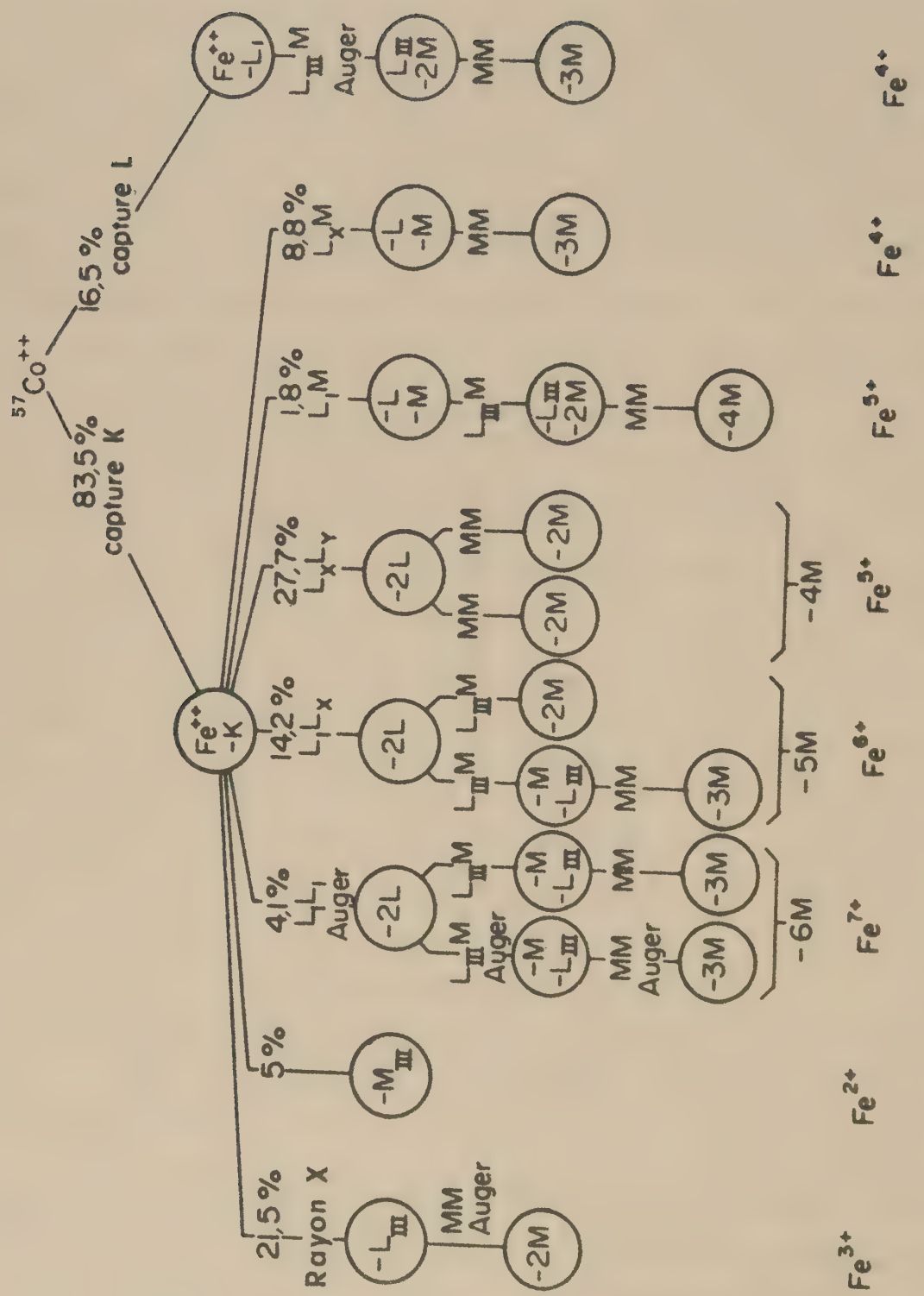


Figure 9 - Etats de charge de ^{57}Fe formé à la suite de la capture électronique de ^{57}Co [27]

L'étude des états de charge de ^{57}Fe suppose que la valence et l'environnement de l'atome parent soient parfaitement connus (position interstitielle ou de substitution de ^{57}Co dans le réseau, présence de lacunes ou d'impuretés). Cette condition est satisfaite de deux manières:

a) en effectuant la synthèse d'un composé de cobalt en présence de ^{57}Co suivie d'une purification soignée du produit,

b) en introduisant dans un réseau (accepteur) des atomes de ^{57}Co par diffusion, syncristallisation, etc. Un ion de charge 2 ou 3 est substitué par un ion $^{57}Co^{2+}$ ou $^{57}Co^{3+}$. Dans un réseau monovalent (NaCl) la substitution de M^+ par Co^{2+} est accompagnée d'une compensation de la charge, assurée par une lacune cationique, ou un anion divalent ($O^=$). Les résultats obtenus par cette méthode sont beaucoup moins sûrs.

La spectroscopie Mössbauer est une technique intéressante pour distinguer les états d'oxydation du fer à l'état spin fort : généralement le déplacement isomérique du fer 2+ vaut 1,2 à 1,5 mm/s ; celui du fer 3+ : 0,3 à 0,6 mm/s . L'éclatement quadrupolaire du fer 2+ est compris entre 2 et 3 mm/s , tandis que celui du fer 3+ est compris entre 0 et 0,7 mm/s .

B. PRESENTATION DES TRAVAUX REALISES PAR D'AUTRES AUTEURS

La première expérience de spectroscopie Mössbauer avec un composé de ^{57}Co a été réalisée en 1961 par WERTHEIM [28], qui a étudié l'état du fer formé dans CoO . Les spectres révélèrent la présence simultanée de $^{57}Fe^{2+}$ et $^{57}Fe^{3+}$. L'étude de CoO a été reprise ultérieurement par plusieurs auteurs [29] qui ont mis en évidence l'influence de la méthode de préparation de l'oxyde, ainsi qu'un effet de la température sur le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Nous rappelons ci-dessous les principaux composés qui ont été étudiés ; la discussion de certains résultats sera reprise dans le cinquième chapitre.

Composé de ^{57}Co (composés stoechiométriques)	Formes chimiques de ^{57}Fe	Remarques	Auteur principal et référence
$CoCl_2$	Fe^{2+}		J.G. MULLEN [30]
$Co\,C_2O_4$	Fe^{2+}		H. SANO [33]
$CoCl_2, 6H_2O$	Fe^{2+}	Asymétrie des raies due à une anisotropie de f	J.G. MULLEN [30]
$CoSO_4$ et $CoSO_4, 7H_2O$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	Effet de p et T	R. INGALLS [63]
$Co(NH_4SO_4)_2, 6H_2O$	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{4+}		R. INGALLS [31]
$Co\,SiF_6, 6H_2O$	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{4+}		R. INGALLS [31]
Co III (1-10 phénantroline)$_3$-$(ClO_4)_3, 2H_2O$	Fe^{2+} spin fort Fe^{3+} spin faible	Fragmentation de la molécule par effet Auger	H.B. MATHUR [32]
Acétylacétonate de Co III	Fe^{2+}, Fe^{3+}		G.K. WERTHEIM [34]
^{57}Co : vitamine B_{12}	Fe^{3+}	Pas de fragmentation	A. NATH [35]
Tris-dipyridylcobalt III-$(ClO_4)_3$	Fe^{3+}	Pas de fragmentation	A. NATH [36]
Bispyridinocobalt II (Cl_2)	Fe^{2+}	Dépolymérisation (dimère → monomère)	H. SANO [37]

Composé de ^{57}Co (composés dopés)	Formes chimiques de ^{57}Fe	Remarques	Auteur principal et référence
$^{57}Co : ZnF_2$	Fe^{2+}, Fe^{3+}		G.K. WERTHEIM [38]
$^{57}Co : NaF$	Fe^{2+}	Plusieurs sites de Fe^{2+}	G.K. WERTHEIM [38]
$^{57}Co : NaCl$	Fe^{+}, Fe^{2+}		J.G. MULLEN [30]
$^{57}Co : NiO$ et $^{57}Co : MnO$	Fe^{2+}	Fe^{2+} dans un site de symétrie cubique	J.D. SIEGWARTH [95]
$^{57}Co : AgCl$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	Influence de la diffusion d'oxygène dans le réseau	K. HENNIG [119] P. DEBRUNNER [119]
$^{57}Co : CoSi$	Fe^{2+}		G.K. WERTHEIM [39]
$^{57}Co : NiO$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	Etude en fonction de T	V.G. BHIDE [115]
$^{57}Co : SrTiO_3$	Fe^{3+} spin fort Fe^{3+} spin faible	Influence de la diffusion de gaz dans le réseau	V.G. BHIDE [112]
$^{57}Co : Al_2O_3$	Fe^{2+}, Fe^{3+}		V.G. BHIDE [113]
$^{57}Co : BaTiO_3$	Fe^{3+}		V.G. BHIDE [40]
$^{57}Co : FeC_2O_4, 2H_2O$	Fe^{2+}, Fe^{3+}		J. FENGER [121]

C. SYNTHESES DES RESULTATS PRECEDENTS

La présence simultanée d'ions Fe^{2+}, Fe^{3+} et parfois Fe^{4+} a été décelée à partir des spectres Mössbauer des composés précédents. L'interprétation de ces expériences invoquait généralement la présence d'ions instables provenant de la neutralisation partielle des états de charge élevée formés lors de la cascade Auger.

Considérons par exemple le spectre d'un composé de Co^{2+} dans lequel sont mis en évidence les formes Fe^{2+} et Fe^{3+}. En admettant que Fe^{3+} se transforme en Fe^{2+} selon une loi cinétique du premier ordre, la largeur de la raie caractéristique de Fe^{3+} est supérieure à la largeur naturelle. En effet, la probabilité d'observer Fe^{3+} à l'instant t est proportionnelle à

$$\exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}+\frac{1}{\theta}\right)\right\}$$

où τ est la vie moyenne du niveau excité de ^{57}Fe (100 ns), θ la vie moyenne de Fe^{3+}. La largeur de la raie est alors

$$\Gamma = \hbar\,\frac{\tau+\theta}{\theta\,\tau}$$

Elle permet l'évaluation de la durée de vie des états de charge instables à condition que

$$0{,}1\,\tau < \theta < 10\,\tau$$

La limite inférieure est imposée par un élargissement de la raie, accompagné d'une diminution d'intensité, telle que le spectre ne peut plus être analysé. Pour $\theta \gg \tau$, le rapport des aires des pics correspondant à Fe^{2+} et Fe^{3+} fournirait la probabilité de formation des deux espèces.

A plusieurs reprises, la relation précédente a été appliquée pour déterminer la durée de vie des états instables. Mais il faut observer que si τ et θ sont du même ordre de grandeur, la forme des spectres

Mössbauer doit être une fonction très sensible du temps t.

Dans le but de vérifier la disparition de certains ions avec une constante de temps de l'ordre de 10^{-7}s, TRIFTSHÄUSER et CRAIG [41] ont tenté en 1967 une expérience qui devait être décisive. A l'aide d'un montage de coïncidences retardées il est possible de relever le spectre Mössbauer à des intervalles de temps variables après le processus de capture électronique ; l'origine des temps est l'émission du photon de 123 keV qui succède rapidement à la CE et peuple le niveau de 14,4 keV. Les expériences des auteurs cités ont démontré que la proportion des états de charge Fe^{2+} et Fe^{3+} produits dans divers composés (CoO ; NiO ; sel de Mohr ; $CoSO_4, 7H_2O$; $CoCl_2, 4H_2O$) ne variait pas sensiblement dans un intervalle de temps de 4 à 300 ns après la capture électronique.

On en conclut que les états de charge observés sont stables c'est-à-dire qu'ils s'établissent en un temps court relativement à la vie moyenne nucléaire. Les effets primaires de la capture électronique sont entièrement effacés au moment de l'émission du photon de 14,4 keV. Ainsi les élargissements des spectres de Fe^{3+} observés par exemple dans CoO ne sont pas dus à la disparition de cet état, mais à des interactions quadrupolaires dans des sites perturbés par des lacunes qui assurent la stabilisation de l'ion trivalent dans le niveau de Co II.

Il faut donc admettre que ce sont des paramètres physico-chimiques liés à la nature du réseau, sa structure, sa composition chimique, l'eau d'hydratation,qui déterminent les états de charge du fer produit par la désintégration du cobalt.

Le but de notre travail est la recherche de ces paramètres dans des combinaisons stoéchiométriques du cobalt.

Quatrième Chapitre

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR INTERPRETATION

On présente ici les spectres obtenus avec les différentes sources de ^{57}Co. La discussion est limitée dans ce chapitre aux caractéristiques des spectres ; les conséquences de la capture électronique de ^{57}Co seront examinées au chapitre suivant à la lumière des résultats expérimentaux.

Les paramètres déduits des spectres Mössbauer seront toujours exprimés en mm/s (1mm $s^{-1} \rightarrow 4{,}8 \times 10^{-9}$ eV) : le déplacement isomérique δ relativement à un absorbant de ferrocyanure de potassium ; l'éclatement quadrupolaire ϵ et la largeur à mi-hauteur des raies, Γ_{exp}. La température est indiquée en degrés K. La convention $\delta > 0$ lorsque la source s'approche de l'absorbant a été respectée dans les figures. Cependant dans les tableaux groupant les paramètres des spectres de chaque source, elle n'a pas été suivie, ceci afin de permettre une comparaison simple avec les expériences "classiques" de spectrométrie Mössbauer des composés de fer qui sont toujours réalisées avec une même source, mais des absorbants différents.

A. COMPOSES IONIQUES DE Co^{3+}

Les conclusions de POLLAK, résumées dans le tableau III, montrent que la charge moyenne du fer formé par CE de ^{57}Co croît avec l'état d'oxydation du cobalt. Il était donc intéressant d'examiner les composés dans lesquels l'élément possède la valence maximale. Les composés ioniques de Co III sont cependant rares et l'étude a dû être limitée au

sulfate et aux fluorures anhydre et hydraté de Co III qui sont les seuls composés simples cobaltiques dont l'existence soit certaine.

I. Fluorure de cobalt III : CoF_3

CoF_3 cristallise dans le système rhomboédrique [42] et appartient au groupe spatial $R\bar{3}C$. Chaque atome de cobalt se trouve au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont occupés par des ions F^- ; tous les ions Co^{3+} sont situés sur des axes C3 et les six cations Co^{3+} voisins sont équivalents.

La nature antiferromagnétique du composé, mise en évidence par diffraction neutronique [43] , n'a cependant pu être confirmée par des études magnéto-chimiques.

L'identité du produit a été contrôlée par l'analyse du cobalt et du fluor, par diffraction de rayons X et par examen thermomagnétique. Le sel a été manipulé avec des précautions particulières, car il est peu stable et facilement hydrolysé à l'air.

Les spectres de $^{57}CoF_3$ présentent les six raies de l'éclatement magnétique hyperfin (figure 10). Les valeurs numériques des paramètres et du champ magnétique interne sont groupées dans le tableau IV.

T	δ	ϵ	H_{int} (kG)
94	0,67 ± 0,03	≤ 0,05	613 ± 5
294,5	0,58 ± 0,03	≤ 0,05	489 ± 6
398	0,53 ± 0,03	≤ 0,05	421 ± 5
460	0,43 ± 0,05		

Tableau IV - Source $^{57}CoF_3$

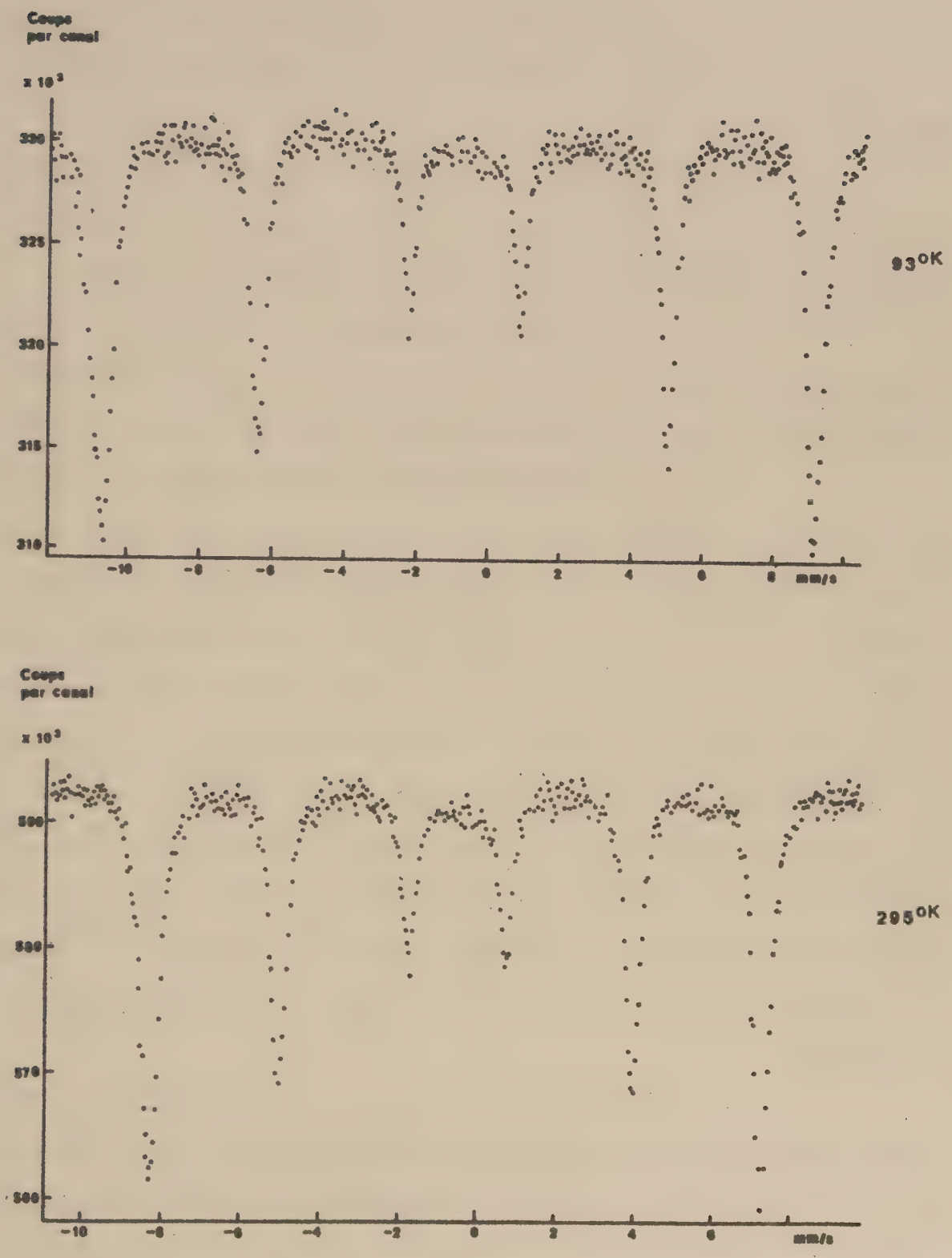


Figure 10 - Spectres Mössbauer de sources de $^{57}CoF_3$ à 93 °K et 295 °K

Le déplacement isomérique et le champ magnétique interne sont caractéristiques de l'ion Fe^{3+} (^6S). Aucune autre forme chimique du fer n'est mise en évidence, et il faut souligner en particulier l'absence de Fe^{2+} (*).

Aucun éclatement quadrupolaire n'a pu être décelé dans la limite de résolution des spectromètres utilisés, comme il est attendu pour un ion ferrique dans un site de symétrie approximativement cubique.

Le déplacement isomérique rapporté à l'absorbant étalon de nitroprussiate de sodium est 0,78 mm/s à 295° K. La liaison de Fe^{3+} dans CoF_3 est par conséquent très ionique, ainsi qu'il sera discuté plus loin.

Le champ magnétique interne provient uniquement du terme de Fermi H_S ; sa grandeur est liée au degré de délocalisation des électrons 3d. Les valeurs des champs magnétiques créés par polarisation de spin sur les ions libres Fe^{3+} et Mn^{2+}, calculées par FREEMAN et WATSON [19], sont respectivement de 700 et 630 kG. Le champ magnétique mesuré au site d'un ion Mn^{2+} dans un environnement octaédrique de 6 F^- est 695 kG. On en déduit H_{int} au site de Fe^{3+} dans CoF_3 en supposant que la variation de H_S avec la covalence est proportionnelle dans les ions isoélectroniques Mn^{2+} et Fe^{3+}, soit 625 kG. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue par extrapolation à 0° K des résultats expérimentaux. La relation entre l'ionicité des liaisons, δ et H_{int} est cependant bien démontrée dans cet exemple.

La température de Néel de CoF_3 a été déterminée en observant la disparition de l'éclatement magnétique hyperfin : 460 ± 1,5° K. La mesure est peu précise, car le sel se décompose rapidement au-dessus de 350° K.

(*) Rappelons que la spectroscopie Mössbauer est une méthode d'analyse peu sensible, puisqu'elle ne révèle que des états dont la proportion par rapport au fer total dépasse 10 % environ.

En complément à ces expériences, nous avons relevé le spectre d'un absorbant de CoF_3 dopé par ^{57}Fe (0,5 à 2 % par rapport aux atomes Co), avec une source $^{57}Co/Pd$. L'éclatement magnétique des ions Fe^{3+} et l'ensemble des paramètres sont identiques à ceux observés dans $^{57}CoF_3$.

Le spectre comporte deux raies supplémentaires, au voisinage de la vitesse zéro. Le spectre d'une source $^{57}CoF_3$ exposée accidentellement à l'air durant quelques minutes comporte également ces raies (figure 11). Elles sont attribuées à des impuretés d'oxyfluorure de cobalt III ou de CoF_2 formées par la décomposition du produit.

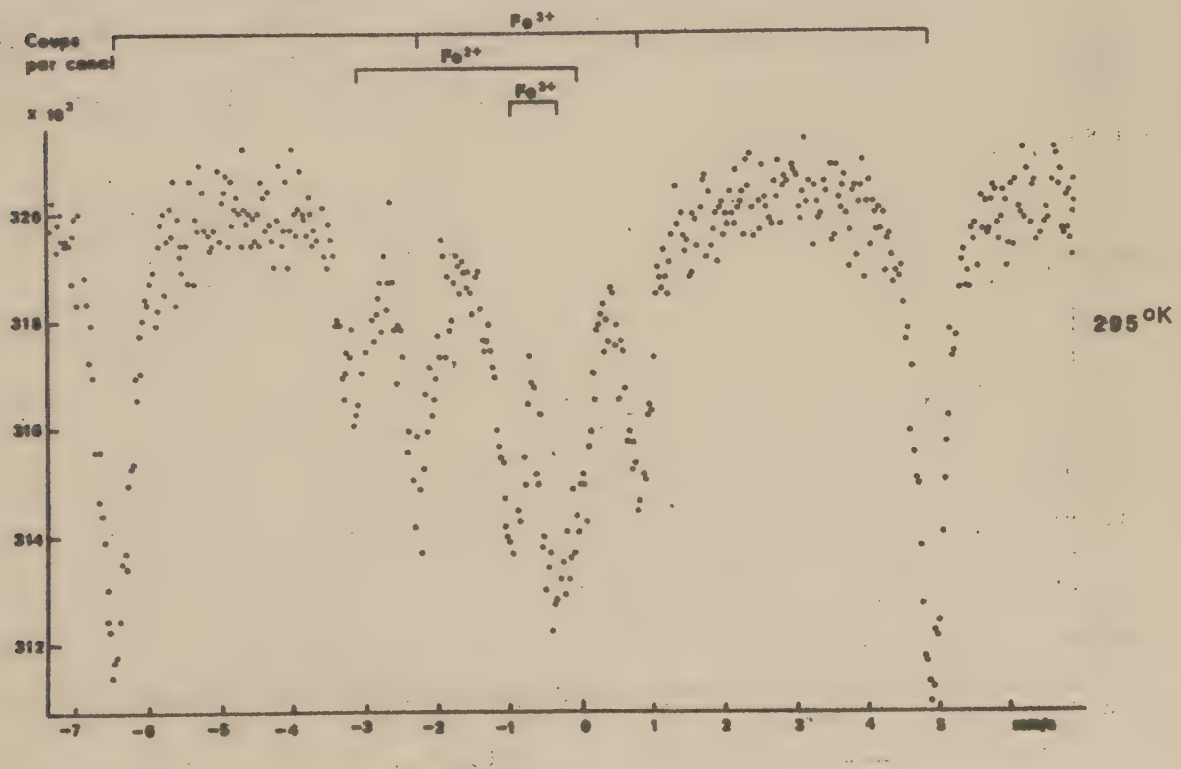


Figure 11 - Spectre Mössbauer d'une source de $^{57}CoF_3$ ayant subi un début de décomposition par exposition à l'air.

II. Sulfate et fluorure de cobalt III : $Co_2(SO_4)_3, 18\,H_2O$ et $CoF_3, 3{,}5\,H_2O$

La préparation du sulfate et du fluorure de cobalt III hydratés, par oxydation anodique à une température inférieure à 0° C [44], est rendue difficile par l'instabilité des composés. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle ils ont été peu étudiés [45] et leur structure ne semble pas avoir été établie [46].

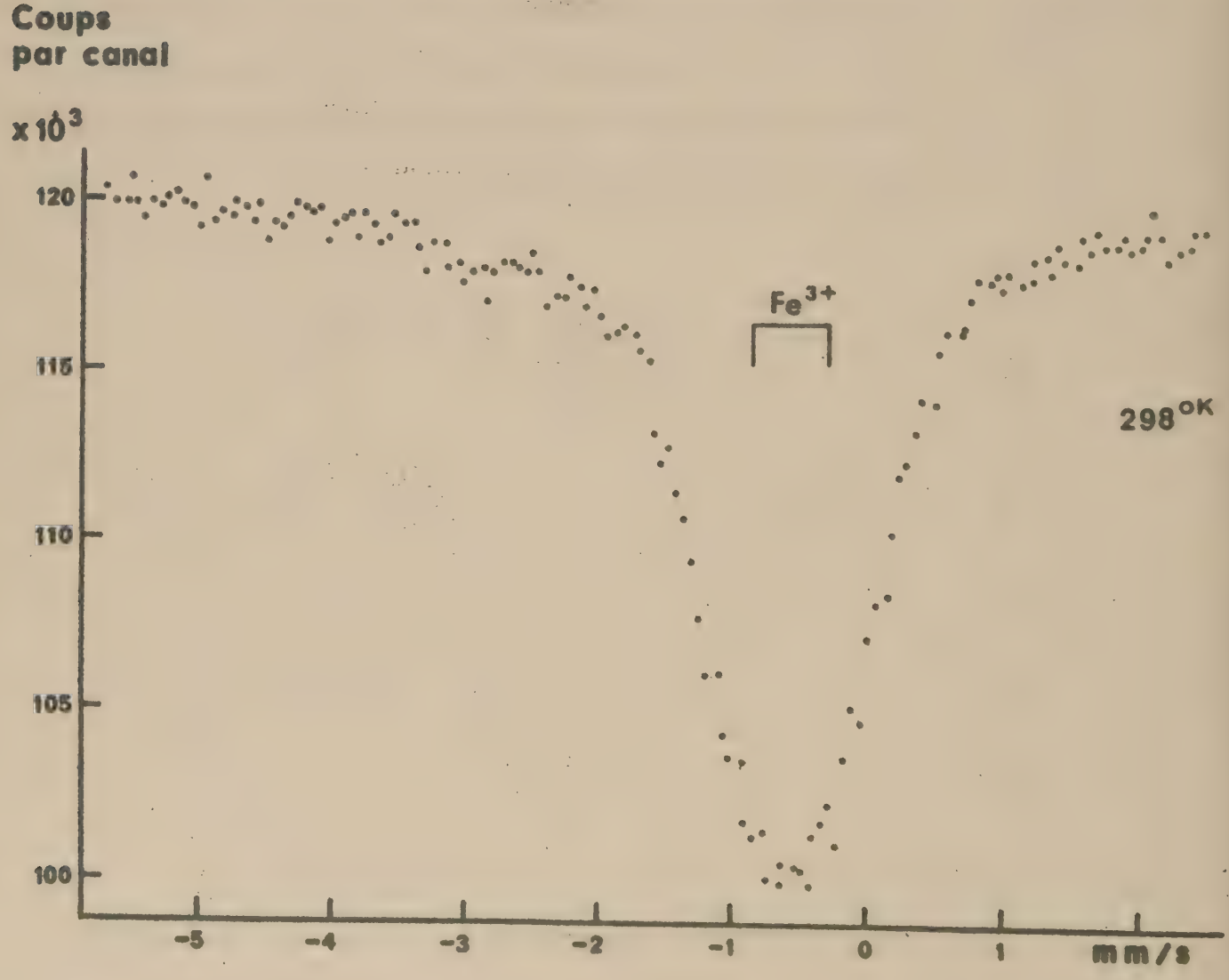


Figure 12 - Source de $^{57}CoF_3, 3{,}5\,H_2O$ (295 °K).

Plusieurs préparations de ces composés ont été réalisées en présence de ^{57}Co. Les spectres Mössbauer sont peu reproductibles, probablement en raison de la formation d'impuretés de Co II au cours des synthèses comme l'ont signalé d'autres auteurs au cours de mesures magnétiques sur ces produits.

Les résultats indiquent que le fer n'apparaît qu'à l'état Fe^{3+} dans les composés purs. Les spectres comportent une raie très large, correspondant à un doublet non résolu, caractéristique de Fe^{3+}.

Pour CoF_3, $3,5\ H_2O$, à 298° K, $\delta = 0,42$ mm/s, $\epsilon = 0,55$ mm/s et $\Gamma_{exp} = 0,9$ mm/s. A 80° K, $\delta = 0,72$ mm/s, $\epsilon = 0,54$ mm/s et $\Gamma_{exp} = 0,9$ mm/s (figure 12).

Le sulfate est moins stable que le fluorure. Les paramètres déduits des spectres de $Co_2(SO_4)_3$, $18\ H_2O$ sont voisins de ceux obtenus pour CoF_3, $3,5\ H_2O$.

B. COMPOSES IONIQUES DE Co^{2+}

I. Carbonate de Co II : $CoCO_3$

Les spectres de ^{57}Co dans $CoCO_3$ présentent deux pics d'intensité différentes et de même largeur à mi-hauteur. Ils ont été relevés aux températures de 90, 295 et 460° K. Le rapport des surfaces des deux pics croît de 1,20 à 1,55 entre 90 et 295° K, et ne varie plus de 295 à 460° K (figures 13a, 13b et tableau V).

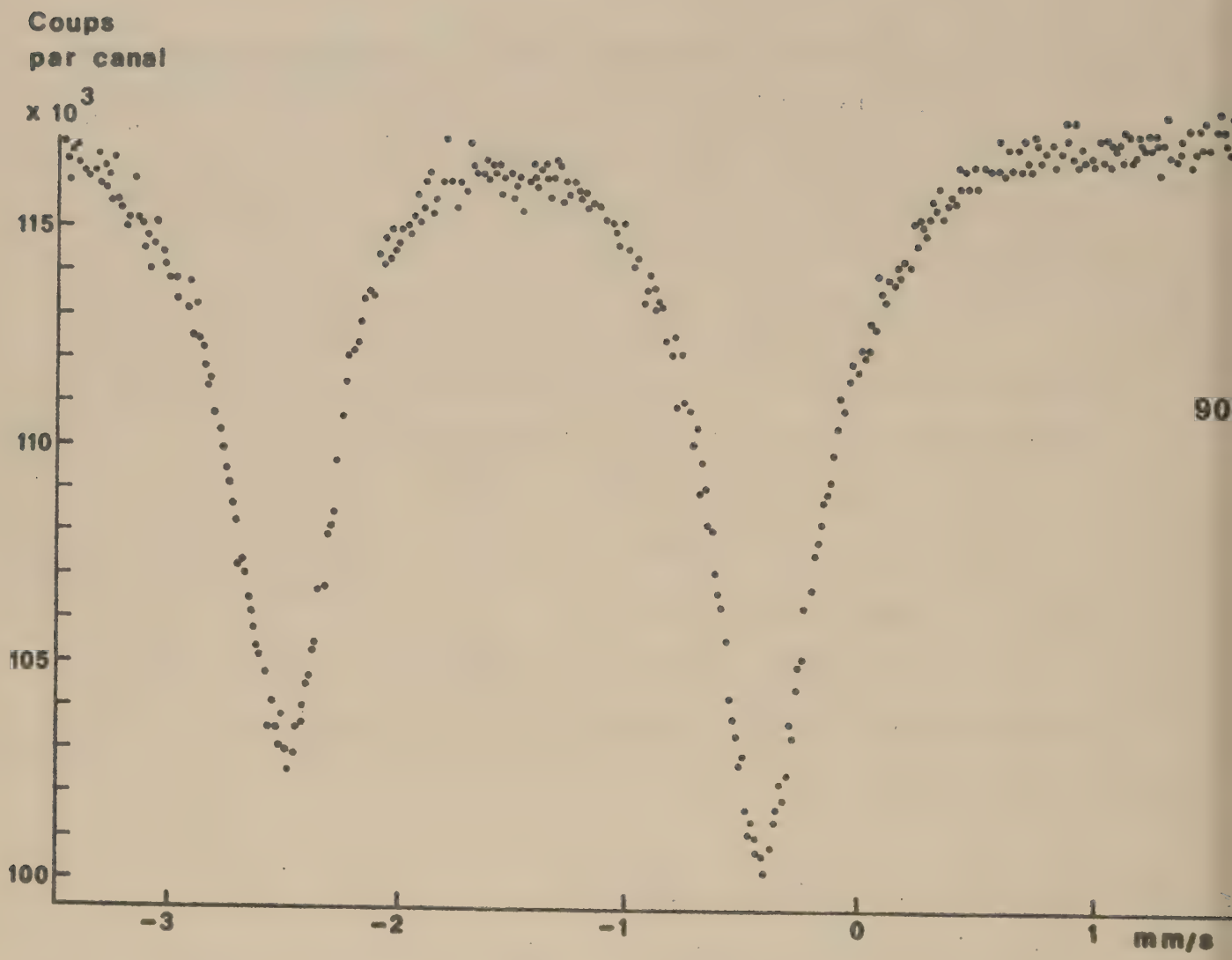


Figure 13a - Spectre de $^{57}CoCO_3$ à 90 °K

T	δ ± 0,030	ε ± 0,030	Γ_σ ± 0,02	Γ_π ± 0,02	$\frac{S_\sigma}{S_\pi}$ ± 0,10
90	1,405	2,030	0,47	0,46	1,20
295	1,317	1,843	0,49	0,48	1,55
468	1,172	1,639	0,50	0,48	1,55

Tableau V Source de $^{57}CoCO_3$

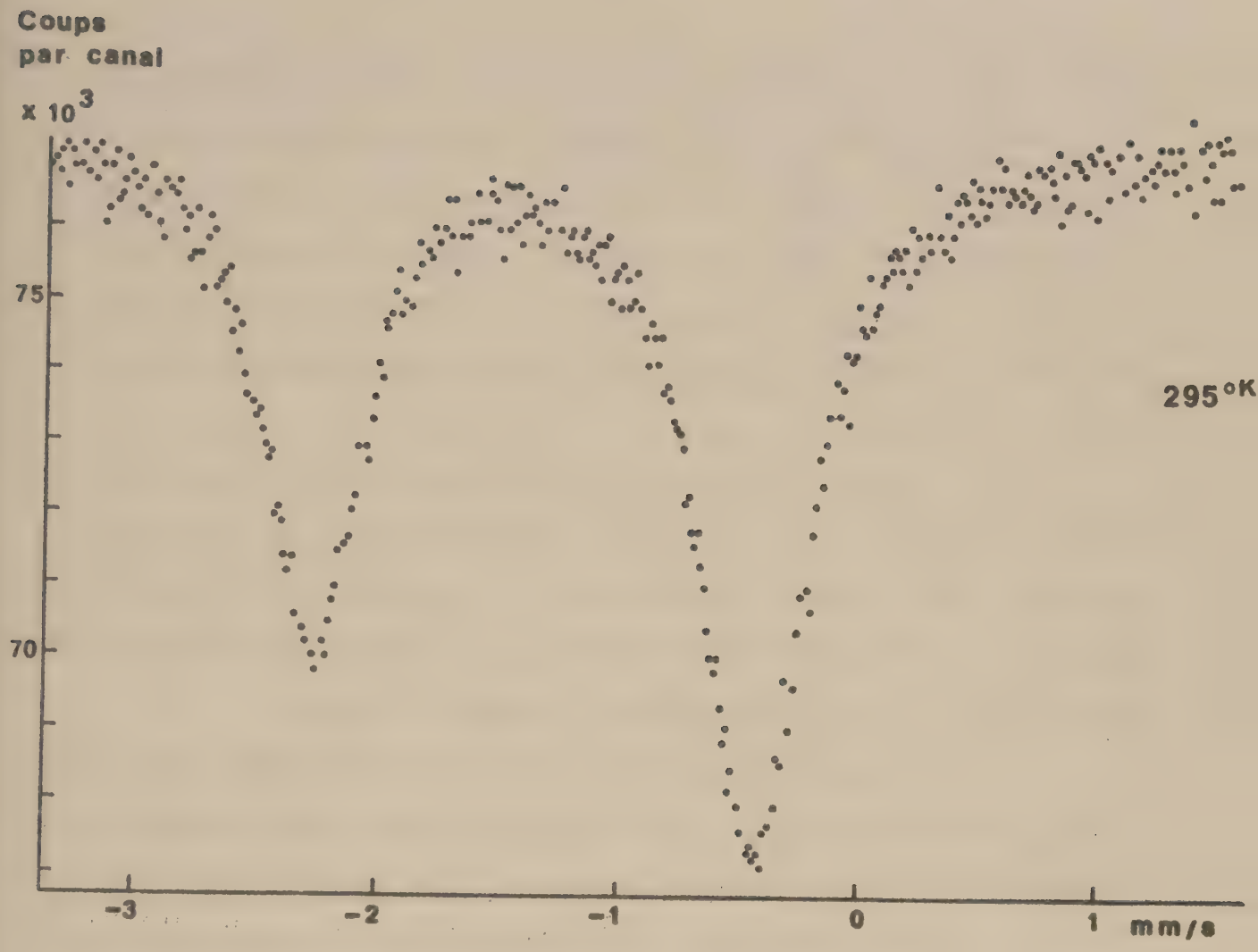


Figure 13b - Spectre de $^{57}CoCO_3$ à 295 °K

Le fer formé après capture électronique de ^{57}Co ne se trouve qu'à l'état Fe^{2+} ; l'inégalité des pics est attribuée à une anisotropie des vibrations dans le réseau cristallin.

En effet, la décomposition en doublets symétriques caractéristiques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} n'est pas possible. Elle serait en outre incompatible avec la variation des intensités des pics en fonction de la température, la largeur des raies restant la même. Supposons que le spectre caractéristique de Fe^{3+} soit confondu à la température de 460° avec

la raie de plus faible énergie du doublet de Fe^{2+} située à 0,352 mm/s. Le déplacement isomérique de l'ion ferrique - calculé à partir de sa variation théorique par effet Doppler de second ordre - serait de 0,59 mm/s à 80° K. A cette même température, le pic de plus faible énergie du doublet de Fe^{2+} est trouvé à 0,39 mm/s. Une telle situation permettrait la résolution des deux états ou entraînerait au moins un très net élargissement de la raie voisine de la vitesse zéro.

Nous avons vérifié que la forme des spectres était indépendante de l'orientation de la source par rapport à l'axe de propagation des photons γ, afin d'éliminer la possibilité d'une orientation préférentielle des microcristaux. Des phénomènes de relaxation paramagnétique ne peuvent pas non plus être invoqués pour expliquer l'inégalité des raies.

Les carbonates de fer II et de cobalt II possèdent une structure rhomboédrique (groupe D^6_{3d}) [47] et les paramètres cristallins sont voisins. Or GOLDANSKII [48] a mis en évidence une relation entre l'anisotropie du facteur f de Lamb-Mössbauer et l'inégalité des raies d'un spectre dans des monocristaux et des poudres de sidérose. Dans $FeCO_3$, le coefficient de dilatation linéaire α présente une anisotropie très prononcée ($\alpha_x / \alpha_z = 3$). Le même phénomène se produit probablement dans $CoCO_3$ et expliquerait l'inégalité des raies du spectre.

Le GCE au site des noyaux de fer dans la sidérose est positif [48 et 49]. Etant donnée l'égalité des énergies d'interaction quadrupolaire de ^{57}Fe dans $CoCO_3$ et $FeCO_3$, le niveau électronique fondamental, et par conséquent le signe du GCE, sont identiques dans les deux carbonates. D'autre part, l'anisotropie des vibrations thermiques $< z^2 > - < x^2 >$ doit également avoir le même signe dans les deux sels. Dans l'hypothèse où les réseaux cristallins sont isotypes et présentent une symétrie axiale, les positions

relatives des raies σ et π impliqueraient le changement de signe de l'une de ces deux quantités [50]. Ceci est peu probable ; il faut admettre que consécutivement aux effets radiolytiques dans le réseau accompagnant l'effet Auger (cf chapitre V), la symétrie de l'environnement des noyaux de fer dans $CoCO_3$ se trouve perturbée. Il est alors nécessaire d'utiliser l'expression générale du rapport I_π/I_σ, où f serait donné par la relation (16). I_π/I_σ est une fonction complexe de la symétrie du voisinage des atomes de fer et il est impossible d'en déduire une valeur numérique précise de l'anisotropie des vibrations thermiques (*). Un calcul rigoureux devrait tenir compte des effets de polarisation.

II. Fluorure de cobalt II : CoF_2

Le fluorure de cobalt II appartient au groupe spatial D_{4h}^{14} et présente une structure de type rutile, analogue à celle d'autres fluorures de métaux de transition, notamment FeF_2. Chaque cation Co^{2+} est situé dans un environnement octaédrique de 6 anions F^-. Deux F^- sont distants de 2,04 Å de l'atome central, les quatre autres de 2,03 Å [52].

Les préparations du produit ont été contrôlées par diffraction de rayons X, par analyse chimique et par mesure de la susceptibilité magnétique : celle-ci varie en fonction de la température suivant la loi $\chi_m = 3{,}00/(T + 49)$, qui correspond à un moment magnétique de $4{,}9\,\mu_B$ [53].

(*) Une valeur approchée de l'anisotropie des vibrations thermiques, en supposant que le réseau cristallin présente une symétrie axiale, serait :

$\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle = -2{,}1 \times 10^{-18}\,cm^2$ à 90° K

$\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle = -5{,}6 \times 10^{-18}\,cm^2$ à 295 et 468° K [51]

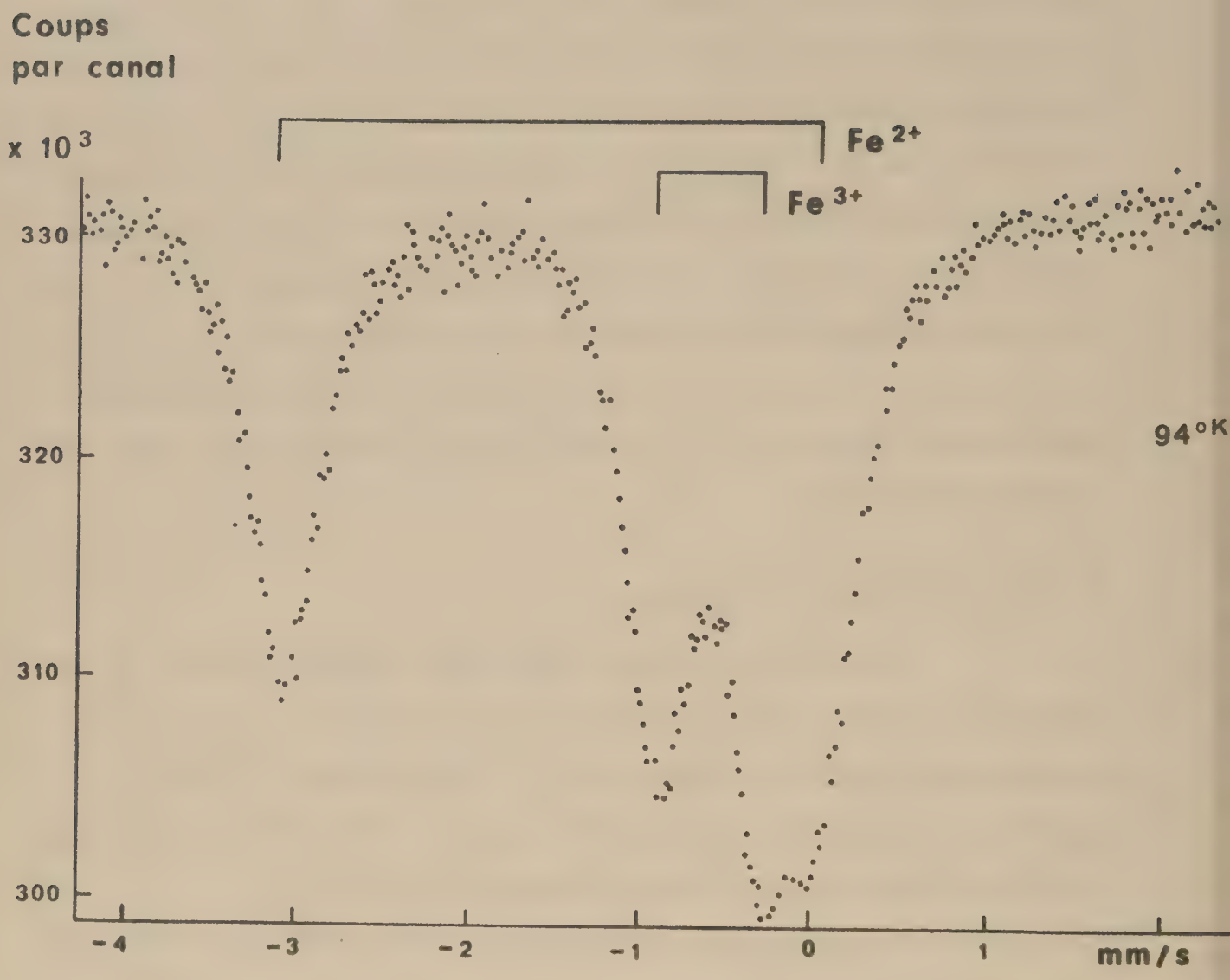


Figure 14a - Source de $^{57}CoF_2$ à 94 °K

Les spectres ont été relevés à diverses températures de la source, comprises entre 90 et 700° K (figures 14a et 14b). Ils présentent 3 pics bien résolus d'intensités différentes et ont été décomposés en doublets symétriques caractérisant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

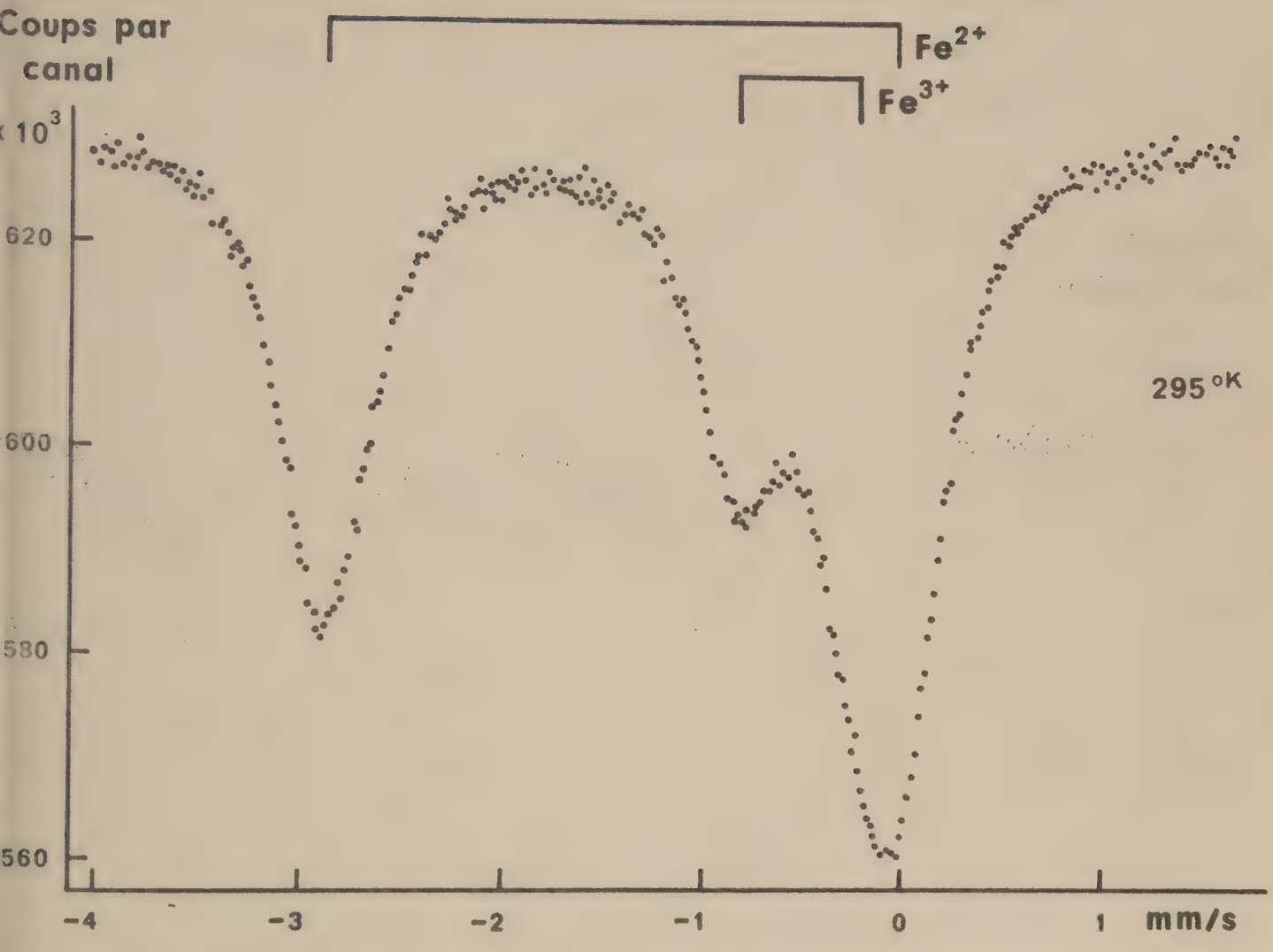


Figure 14 b - Source de $^{57}CoF_2$ à 295 °K

1. Spectres de $^{57}Fe : CoF_2$

L'hypothèse d'une asymétrie a été éliminée en relevant le spectre d'un absorbant de CoF_2 dopé par ^{57}Fe (0,5 % en proportion atomique (figure 15). Les deux pics caractéristiques de l'ion Fe^{2+} ont la même intensité ; à 92° K, les paramètres sont les suivants : $\delta = 1,56$ mm/s, $\epsilon = 3,05$ mm/s et $\Gamma_{exp} = 0,30$ mm/s.

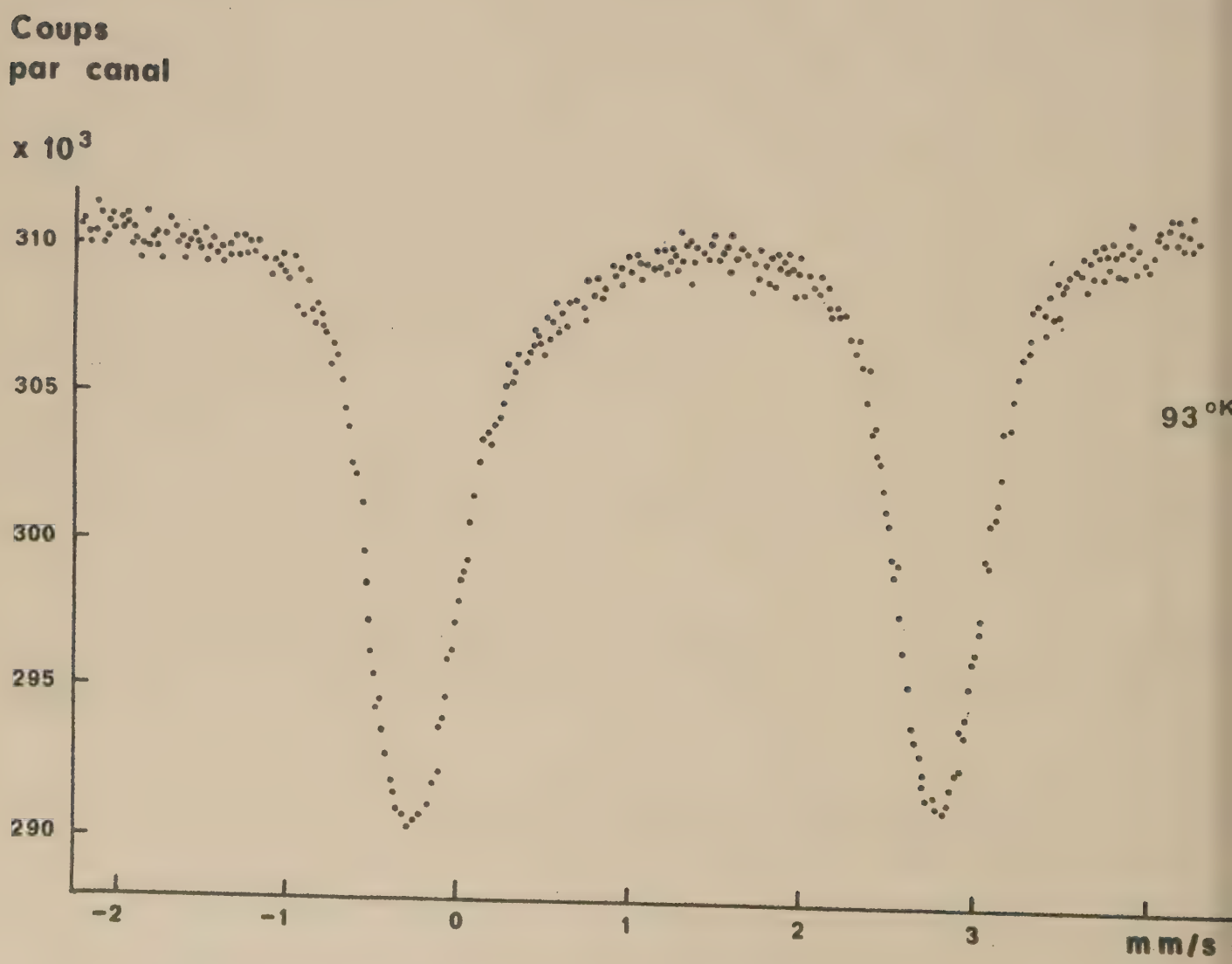


Figure 15 - Spectre Mössbauer de $^{57}Fe : CoF_2$ par rapport à une source de $^{57}Co/Pd$ à 93°K

2. Spectres de $^{57}CoF_2$

Les résultats sont indiqués dans le tableau VI

T	Fe^{2+}			Fe^{3+}			Fe^{2+}/Fe^{3+}
	ϵ	δ	Γ_{exp}	ϵ	δ	Γ_{exp}	
93	3,11(2)	1,53(2)	0,44(5)	0,61(2)	0,61(2)	0,44(5)	0,92(2)
136	3,10(2)	1,52(2)	-	0,60(2)	0,61(2)	-	1,00(3)
295	2,83(2)	1,43(2)	0,40(5)	0,59(2)	0,52(2)	0,40(5)	1,27(8)
500	2,23(3)	1,24(3)	0,45(5)	0,42(3)	0,47(3)	0,45(5)	1,40(10)
708	1,80(4)	0,90(3)	0,46(5)	$\leq$0,05	0,43(4)	0,46(5)	-

Tableau VI - Source de $^{57}CoF_2$

Les variations des déplacements isomériques, des éclatements quadrupolaires et des proportions relatives de Fe^{2+} et Fe^{3+} avec la température sont représentées sur la figure 16. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} a été déterminé à partir des intensités des pics du spectre décomposé en considérant que le facteur f est le même pour les deux espèces. Il croît sensiblement et de façon réversible avec la température. Quelques échantillons ont été chauffés durant 24 h dans une atmosphère d'oxygène à 300° C ou d'hydrogène à 150° C. D'autres échantillons ont été irradiés à une dose totale de $1,5 \times 10^8$ rads par le rayonnement γ d'une source de cobalt 60. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} n'est pas modifié par ces traitements.

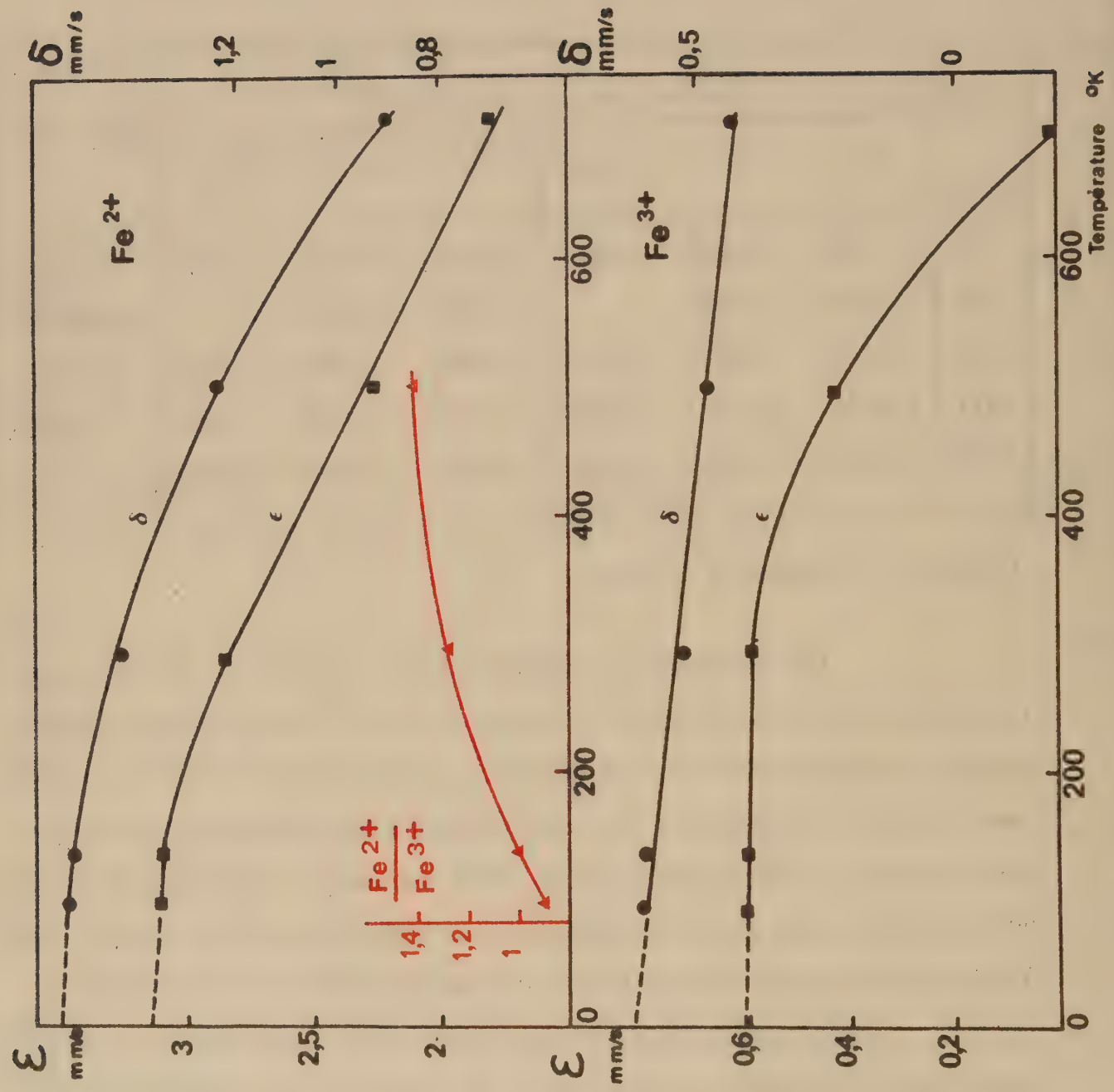


Figure 16 - Source de $^{57}CoF_2$: Variations en fonction de la température des paramètres déduits des spectres Mössbauer

La valeur δ (Fe^{2+}) caractérise des liaisons fortement ioniques. Les déplacements isomériques des ions ferreux et ferriques diminuent à température croissante ; la variation est légèrement inférieure à celle prévue par l'expression de l'effet Doppler de second ordre, qui devrait être atteinte à une température plus élevée (10).

3. Détermination du moment quadrupolaire de ^{57m}Fe :

Les spectres de $^{57}CoF_2$ se prêtent bien à la détermination du moment quadrupolaire Q du noyau ^{57}Fe dans le premier niveau excité (3/2). En effet, les ions $^{57}Fe^{2+}$ et $^{57}Fe^{3+}$ formés par CE de ^{57}Co occupent des positions précises dans le réseau - celles des atomes "parents" cobalt (chapitre V) - dont la structure est parfaitement connue. La présence simultanée des deux états du fer, la bonne résolution des doublets correspondants, ainsi que les données de la littérature, relatives à des analyses par R.P.E. et d'autres méthodes de CoF_2, sont favorables à la détermination de Q dans ce système.

Co^{2+} possède la configuration $d\varepsilon^5\, d\gamma^2$ dans CoF_2. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présentent les configurations à spin élevé : $d\varepsilon^4\, d\gamma^2$ et $d\varepsilon^3\, d\gamma^2$ respectivement.

L'éclatement quadrupolaire est exprimé par la formule (20) ; le tenseur GCE est évalué comme il a été exposé dans la première partie, en considérant séparément la contribution des électrons de valence et celle des ions du réseau cristallin.

a) Eclatement quadrupolaire des ions Fe^{2+}

La levée de la dégénérescence de l'état ^5D des ions ferreux est écrite par l'hamiltonien de perturbation

$$\mathcal{H} = V_o + V_T + V_R + \lambda \hat{L}\,\hat{S}$$

où V_o est le terme introduit par le champ de symétrie cubique, V_T le terme rhomboédrique (ou quadratique) et V_R le terme orthorhombique. $\lambda \hat{L}\,\hat{S}$ représente le couplage spin-orbite. Le calcul des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice d'interaction $< \psi_i | \mathcal{H} | \psi_j >$ permet de déterminer le GCE créé par les électrons occupant chaque niveau énergétique. q_{val} est obtenu à partir du degré d'occupation de ces niveaux qui est décrit par une distribution de Boltzmann. La levée de la dégénérescence de l'état ^5D sous l'action d'un champ cristallin de symétrie décroissante est représentée sur la figure 17.

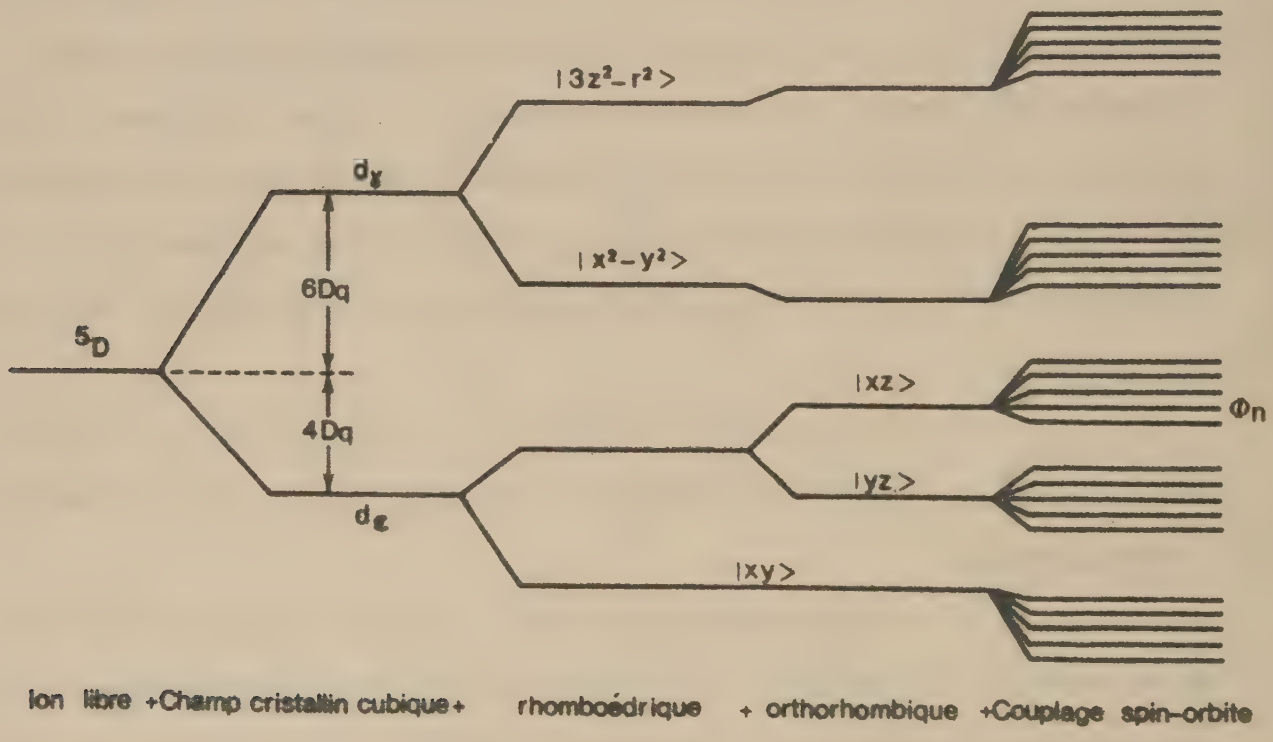


Figure 17 - Levée de la dégénérescence de la configuration électronique d^6 de Fe^{2+} sous l'effet d'un champ cristallin de symétrie décroissante.

Dans CoF_2, la dégénérescence des orbitales 3d est totalement levée sous l'effet du champ cristallin. La configuration de Fe^{2+} dans un réseau de type rutile a été étudiée théoriquement par MORIYA et OKIJI [54] : les 2 premiers niveaux sont situés à 1028 et 1484 cm^{-1} du niveau fondamental. La constante de couplage spin-orbite λ vaut 100 cm^{-1}.

Dans le système d'axes de la figure 18, la fonction d'onde du niveau fondamental est représentée par

$$\psi_g = \cos\alpha\, d_{z^2} + \sin\alpha\, d_{x^2-y^2}$$

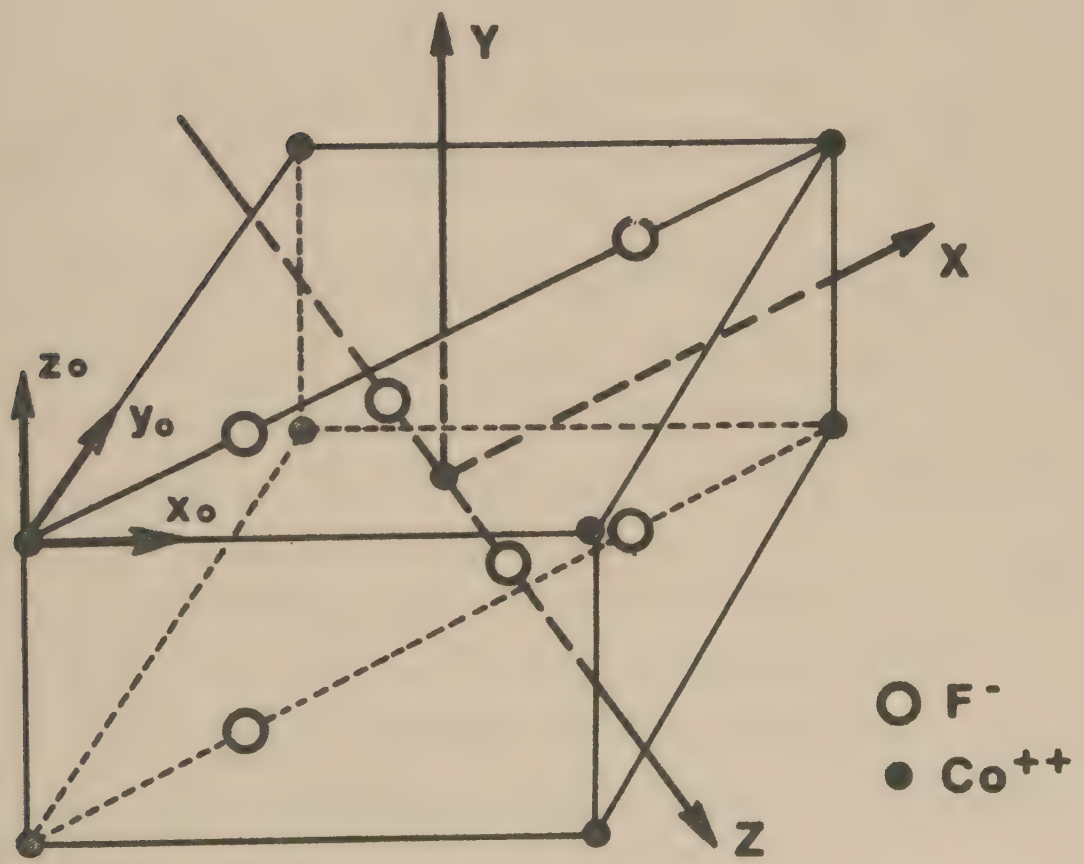


Figure 18 - Structure de CoF_2 (type rutile)

Les composantes principales du GCE calculées par la méthode des opérateurs équivalents, sont

$$q_{zz} = \langle \psi_g | \hat{q}_{zz} | \psi_g \rangle = \frac{4}{7} (\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) \langle \frac{q}{r^3} \rangle$$

$$q_{yy} = \langle \psi_g | \hat{q}_{yy} | \psi_g \rangle = (-\cos^2\alpha + \sin^2\alpha + 2\sqrt{3} \cos\alpha \sin\alpha) (\frac{2}{7}) \langle \frac{q}{r^3} \rangle$$

$$q_{xx} = \langle \psi_g | \hat{q}_{xx} | \psi_g \rangle = (-\cos^2\alpha + \sin^2\alpha - 2\sqrt{3} \cos\alpha \sin\alpha) (\frac{2}{7}) \langle \frac{q}{r^3} \rangle$$

Les énergies d'interaction quadrupolaire de Fe^{2+} dans CoF_2 et FeF_2 étant très voisines, on utilisera la valeur de α obtenue par ABRAGAM [55] pour FeF_2 :

$$\cos\alpha = 0,095 \text{ et } \sin\alpha = 0,996$$

Les valeurs de $q_{rés}$ et $\eta_{rés}$ ont été calculées comme il sera indiqué plus bas à propos de Fe^{3+} en supposant que l'environnement de Fe^{2+} est parfait.

Le GCE est ensuite calculé à l'aide des expressions (24) :

$$q = (1 - R) \frac{4}{7} [(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) \langle \frac{q}{r^3} \rangle F] + (1 - \gamma_\infty) q_{rés}$$

$$\eta q = (1 - R) [- \frac{4\sqrt{12}}{7} \cos\alpha \sin\alpha \langle \frac{q}{r^3} \rangle F] + (1 - \gamma_\infty) \eta_{rés} q_{rés}$$

où F = 0,96 est un terme correctif introduit par INGALLS [61], et qui représente l'effet du couplage spin-orbite.

A l'aide des valeurs numériques $(1 - R) = 0,68$, $(1 - \gamma_\infty) = 12$, $\langle r^{-3} \rangle = 4,8$ U.A., on calcule

$$q_{rés} = - 0,0385 \text{ Å}^{-3}$$

$$\eta_{rés} = - 2,07$$

La valeur extrapolée à 0° K de $\epsilon\,(Fe^{2+})$ est 3,15 mm/s. On en déduit la valeur du moment quadrupolaire de ^{57}Fe dans le premier niveau excité :

$$Q = 0,178 \text{ barn.}$$

b) GCE des ions Fe^{3+}

Dans le cas des ions Fe^{3+} (^6S), la seule contribution au GCE est $q_{rés}$, puisque la distribution électronique est centrosymétrique. En assimilant les ions du réseau à des charges ponctuelles q_l de coordonnées x_{il}, x_{jl}, x_{kl}, on calcule les composantes du tenseur GCE par la relation :

$$q_{x_i x_j} = \sum_l q_l \left(\frac{3 x_{il}\, x_{jl} - r_l^2\, \delta_{ij}}{r_l^5} \right) \qquad (25)$$

où r_l est la distance de la charge q_l considérée à l'ion Fe^{3+}.

Les charges sont repérées dans le système d'axes principaux trirectangulaires (x,y,z) de la figure 18 et on utilise les paramètres de la maille cristalline indiqués par BAUR [52]. L'état ferrique est "anormal" dans le réseau CoF_2, on considère (ainsi qu'il sera exposé au chapitre V) que l'excédent de charge est compensé par des lacunes assurant la neutralité électrostatique de l'environnement immédiat de Fe^{3+}. Dans ces conditions, chaque ion Fe^{3+} est associé à une lacune anionique et une lacune cationique.

La principale incertitude de ce calcul provient des hypothèses qui ont dû être introduites pour fixer la valeur des charges q_l ainsi que la nature et le nombre de lacunes.

Compte tenu du caractère ionique des liaisons de Fe^{2+} dans CoF_2 et des résultats obtenus par d'autres auteurs [56], nous avons attribué

aux ions Fe^{2+} et F^- les charges + 1,8 et - 0,9.

Toutes les combinaisons spatiales d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, situées sur les deux premières sphères de coordination ont été supposées également probables. Les lacunes sont en effet créées au cours de l'autoradiolyse qui se développe de façon isotrope autour du site de la désintégration nucléaire.

Les calculs de $q_{rés}$ et $\eta_{rés}$ ont été effectués à l'aide de l'ordinateur IBM 360-65 en étendant la sommation à toutes les charges comprises dans une sphère de rayon 100 Å, autour de l'ion Fe^{3+} (*). La valeur des composantes du GCE n'est pas modifiée sensiblement par une augmentation de rayon ou une faible variation des charges des ions Co^{++} et F^-. Il en serait de même pour les défauts ponctuels à distribution erratique situés à grande distance du noyau considéré. En outre, l'effet de la polarisation électronique peut être négligé dans un réseau à caractère ionique marqué.

Les résultats du calcul sont indiqués dans le tableau VII, dans lequel on trouvera les composantes du GCE ainsi que leur probabilité relative.

q_{xx} Å^{-3}	q_{yy} Å^{-3}	q_{zz} Å^{-3}	Probabilité relative
0,255	- 0,051	- 0,204	2
0,168	- 0,061	- 0,107	1
0,252	- 0,107	- 0,144	1
0,212	- 0,063	- 0,149	1
0,134	- 0,011	- 0,121	1

Tableau VII - Composantes du GCE pour les diverses combinaisons des positions des lacunes avec leur probabilité relative.

(*) Le programme correspondant à ce calcul est donné en appendice .

Avec $(1 - \gamma_\infty) = 10,14$ et la valeur extrapolée à 0° K de $\varepsilon(Fe^{3+})$: 0,61 mm/s, la valeur la plus probable de Q est 0,18 ± 0,02 barn.

Certains arrangements des positions des lacunes correspondraient (d'après le calcul, en adoptant la valeur Q = 0,18 barn) à des énergies d'interaction quadrupolaire différentes de 0,61 mm/s. Ils sont cependant statistiquement peu probables et ne peuvent être détectés expérimentalement.

La distribution désordonnée des défauts dans le réseau est probablement à l'origine de la valeur relativement élevée des largeurs des raies de Fe^{2+} et Fe^{3+}.

c) Discussion

De ce qui précède, on déduit que le moment quadrupolaire de $^{57m}Fe(3/2)$ vaut :

Q = 0,18 ± 0,02 barn.

L'accord entre les valeurs déduites des éclatements quadrupolaires de Fe^{2+} et Fe^{3+} est excellent, compte tenu des simplifications introduites et justifiées par le caractère nettement ionique du réseau CoF_2.

L'incertitude sur la localisation des lacunes entourant le site Fe^{3+} dans le réseau CoF_2 ne peut être levée par aucune méthode directe ; le modèle proposé sera discuté au chapitre suivant. Soulignons dès maintenant qu'il préserve la neutralité électrostatique de l'environnement immédiat de Fe^{3+} et suppose que la création des lacunes se fait de façon isotrope autour du site considéré.

La valeur trouvée pour Q est en bon accord avec la détermination de NOZIK et KAPLAN [57] : Q = 0,20 barn, déduite du spectre de $FeSiF_6, 6H_2O$, ainsi que celles de HARRIS [58] : Q = 0,175 barn et de

CHAPPERT [59] : Q = 0,21 barn, obtenues à partir de considérations tout à fait différentes. Elle est cependant nettement inférieure aux valeurs trouvées par INGALLS (0,29 barn) [61] et ARTMANN (0,283 barn) [60].

INGALLS a évalué la contribution $q_{rés}$ en supposant qu'elle était proportionnelle au champ cristallin. La méthode proposée a cependant été mise en doute et il a été démontré qu'elle n'était pas valable dans certains cas particuliers [57].

L'écart avec la valeur d'ARTMANN provient des approximations nécessairement introduites lors du calcul de $q_{rés}$ dans des composés à caractère covalent. Le calcul des contributions dipolaire et d'ordre supérieur présente en effet de grandes difficultés.

III. Fluorure de cobalt II : CoF_2, $4H_2O$

Les spectres de $^{57}CoF_2$, $4H_2O$ révèlent la présence simultanée des ions ferreux et ferriques (figure 19). Les paramètres relatifs aux deux espèces sont indiqués dans le tableau VIII.

T	Fe^{2+}			Fe^{3+}			Fe^{2+}/Fe^{3+}
	ϵ	δ	Γ_{exp}	ϵ	δ	Γ_{exp}	
95	3,12(5)	1,41(5)	0,74(10)	0,73(3)	0,59(3)	0,64(10)	0,52(6)
295	3,02(5)	1,29(5)	0,70(10)	0,73(4)	0,49(3)	0,62(6)	0,34(6)

Tableau VIII - Source de $^{57}CoF_2$, $4H_2O$

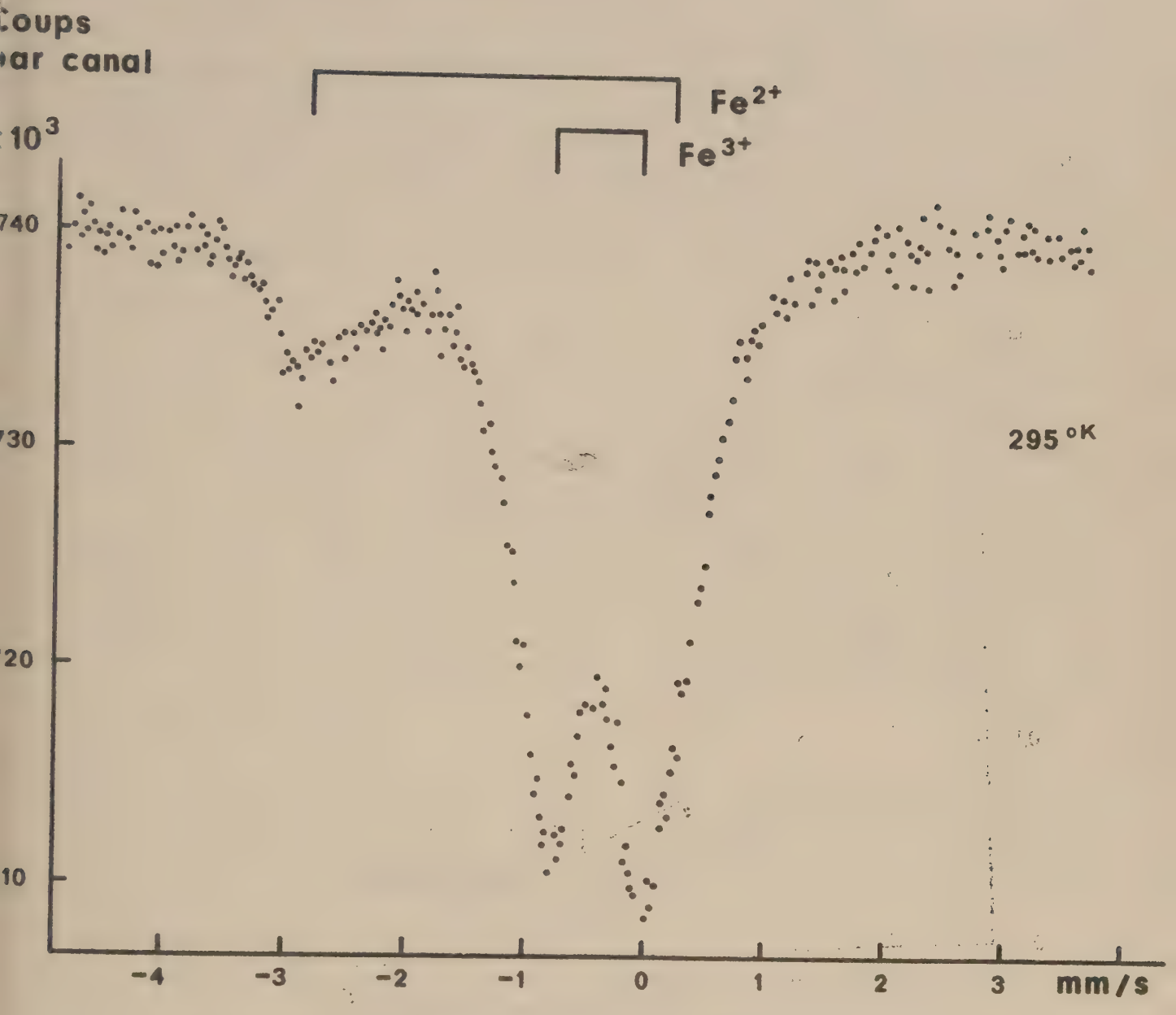


Figure 19 - Source de $^{57}CoF_2, 4H_2O$ à 295 °K

Le déplacement isomérique de Fe^{2+} dans $CoF_2, 4H_2O$ est inférieur à celui trouvé dans le composé anhydre, alors que les valeurs de δ (Fe^{3+}) sont voisines dans les deux produits.

La structure de $CoF_2, 4H_2O$ est probablement complexe [62] et une analyse des éclatements quadrupolaires dans ce réseau n'est pas possible.

Les largeurs des raies sont identiques pour Fe^{2+} et Fe^{3+} et nettement supérieures à la largeur naturelle. Ceci est dû à l'existence de sites de symétries différentes créés à la suite de la capture électronique.

Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} est plus faible dans le composé hydraté. Dans CoF_2, $4H_2O$, il diminue à température croissante ; le sens de l'évolution est inverse dans CoF_2 anhydre (figure 20).

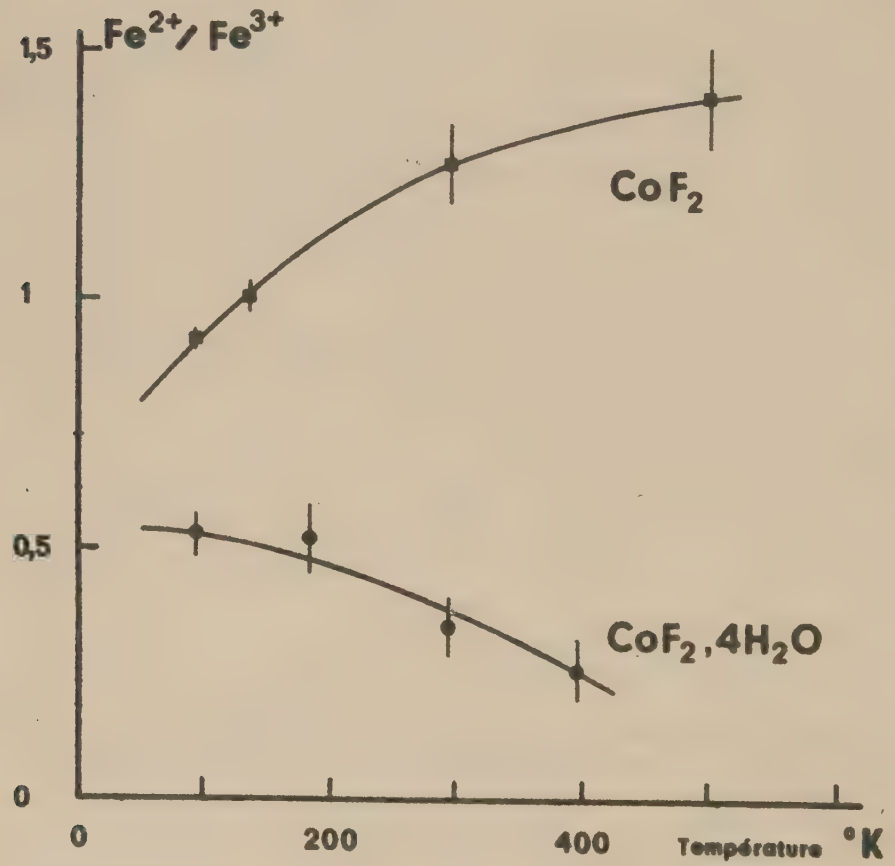


Figure 20 - Variation du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} en fonction de la température dans CoF_2 et $CoF_2, 4H_2O$.

IV. Sulfates de cobalt II : $CoSO_4$, nH_2O (n = 0, 1, 4, 7)

Au cours de l'étude de cette série de composés, ont paru les résultats d'INGALLS et al. [63] sur le même sujet. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} diminue fortement lorsque l'état d'hydratation croît ; dans la limite de précision des mesures, les variations en fonction de la température ne sont pas significatives (tableau IX et figure 21).

Composé	T	Fe^{2+}			Fe^{3+}			Fe^{2+}/Fe^{3+}
		ϵ	δ	Γ_{exp}	ϵ	δ	Γ_{exp}	
$CoSO_4$	295	3,2(1)	1,4(1)	0,6	0,9(1)	0,5(1)	0,6	1,1(1)
	80	3,3(1)	1,45(5)	0,55	0,9(1)	0,6(1)	0,6	1,15(10)
$CoSO_4, H_2O$	80	2,9(2)	1,4(1)	0,6	0,8(1)	0,6(1)	0,6	0,9(1)
$CoSO_4, 4 H_2O$	295	2,8(1)	1,30(5)	0,7	0,8(1)	0,57(5)	0,7	0,6(1)
	80	3,05(5)	1,37(5)	0,9	1,0(1)	0,62(5)	0,85	0,65(10)
$CoSO_4, 7 H_2O$ (13)	295 et 143							0,54
Solution gelée	80	3,1(1)	1,35(10)	1	0,8(1)	0,5(1)	1	0,55(10)

Tableau IX - Source de $^{57}CoSO_4$, nH_2O

Les auteurs indiqués ont observé dans le cas de $CoSO_4$ et $CoSO_4, 7H_2O$ une augmentation du rapport Fe^{2+} sur Fe^{3+} à température croissante au-dessus de 295° K. Leur résultat relatif à l'hydrate $CoSO_4, 7H_2O$ pourrait cependant être expliqué par la déshydratation du sel.

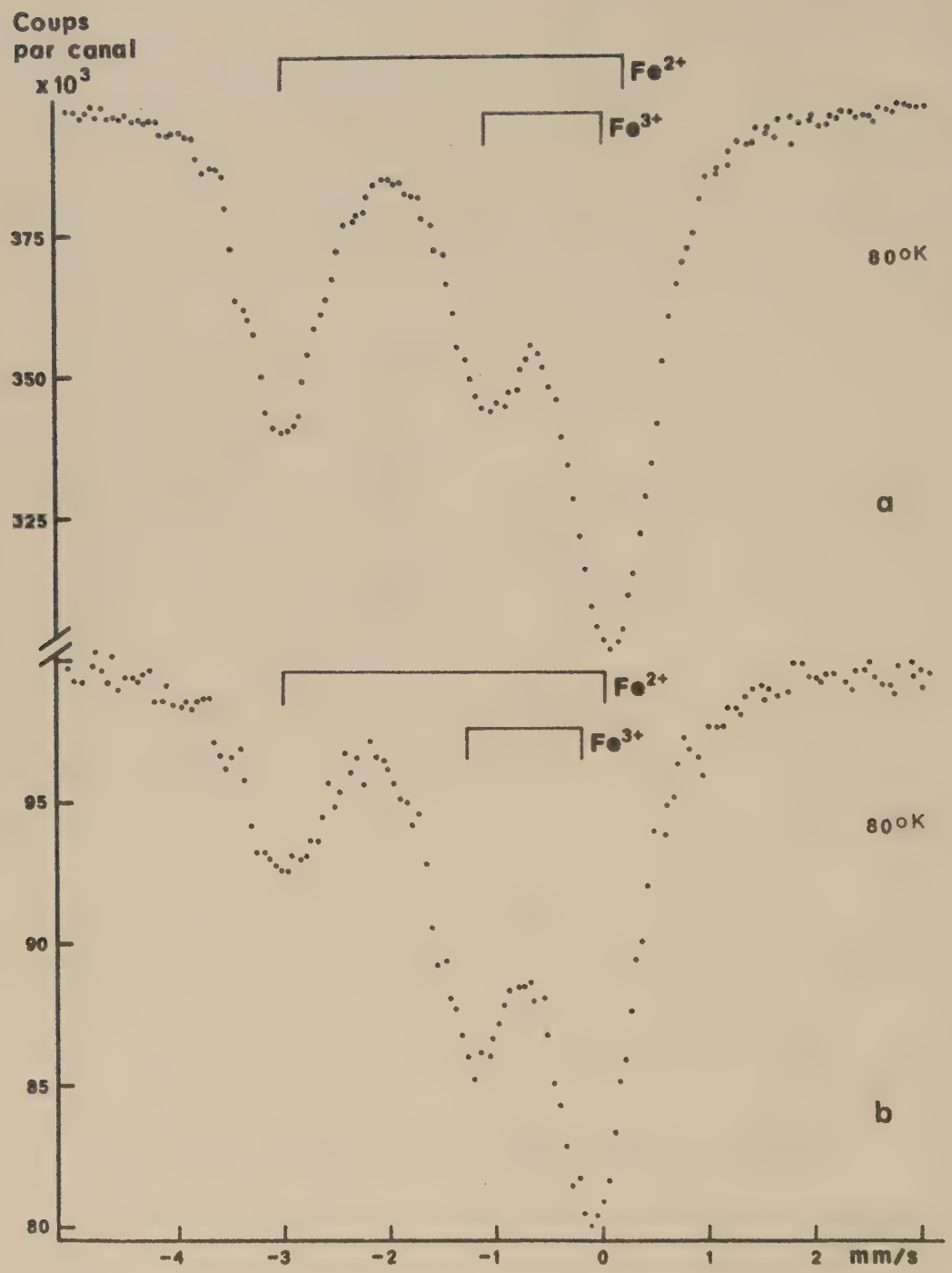


Figure 21 - a) Source de $^{57}CoSO_4$

b) Source de $^{57}CoSO_4, 4H_2O$

Nous avons enfin relevé le spectre d'une solution gelée de sulfate de cobalt (1 mole/litre) : la proportion de l'état trivalent est légèrement supérieure à celle trouvée dans les hydrates.

V. Chlorures de cobalt II : $CoCl_2$, nH_2O (n = 0; 4, 6)

a) $CoCl_2$ anhydre

Le chlorure cobalteux anhydre possède une structure en couches, du type $CdCl_2$ [64]. Il appartient au groupe spatial D_{3d} - $\bar{3}m$. Chaque ion métallique se trouve dans un environnement octaédrique de 6 anions Cl^-, présentant une légère distorsion axiale. Le chlorure ferreux, qui a la même structure cristallographique, a été étudié par spectroscopie Mössbauer par plusieurs auteurs [65].

Le fer formé à partir du cobalt 57 se trouve uniquement à l'état Fe^{2+} (figure 22 et tableau X).

T	ϵ	δ	h_1/h_2	$\Gamma_{exp(1)}$	$\Gamma_{exp(2)}$
295	0,921(12)	1,145(14)	1,12	0,37	0,36
93	1,129(30)	1,266(12)	1,07	0,41	0,42

Tableau X - $^{57}CoCl_2$ anhydre

Les spectres présentent une légère asymétrie, le pic proche de la vitesse zéro ayant l'intensité la plus forte. Un phénomène analogue est

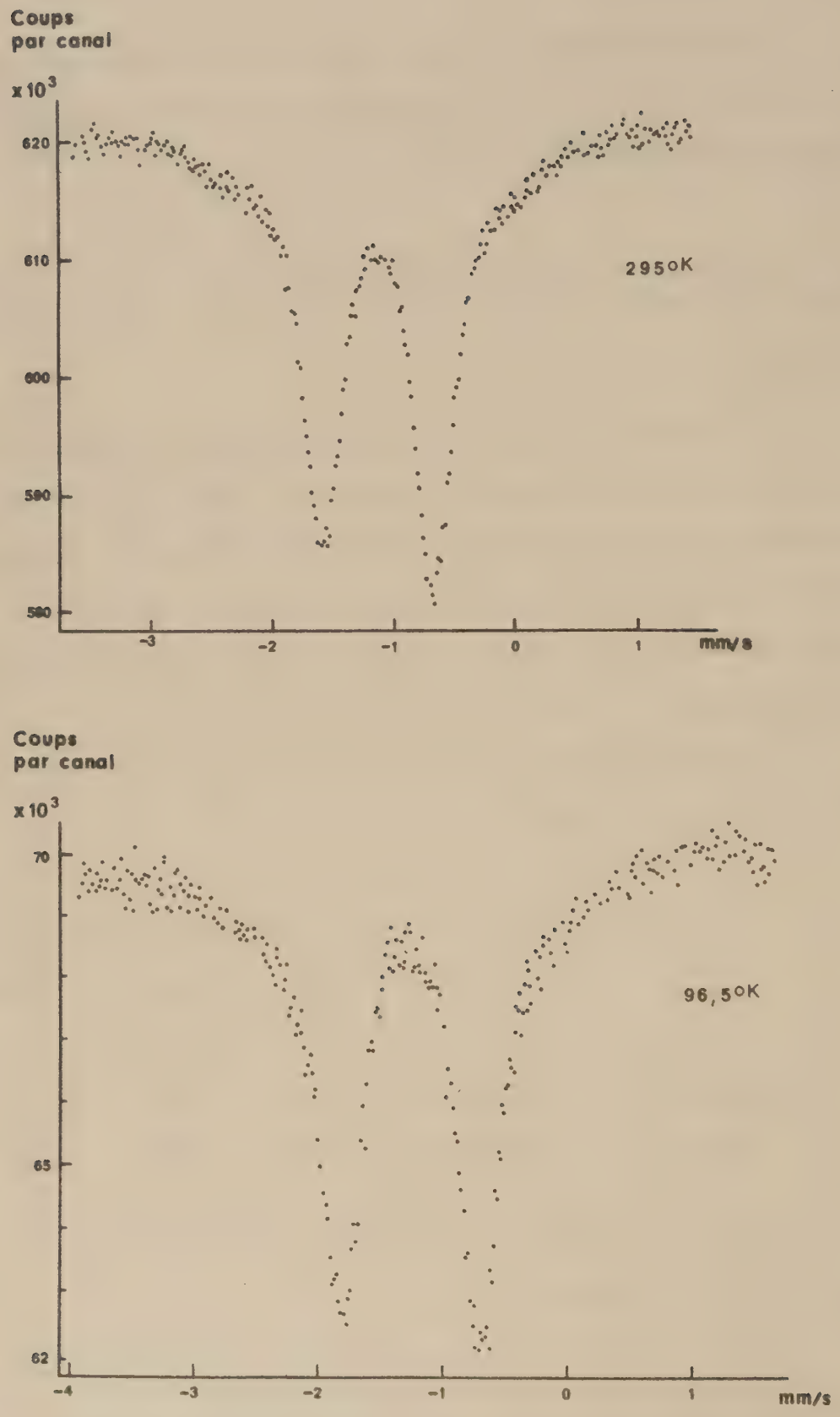


Figure 22 - Source de $^{57}CoCl_2$ anhydre à 295 °K et 96,5 °K

observé dans les spectres de $FeCl_2$ [65]. Les largeurs des deux pics étant égales, cette asymétrie est expliquée par une anisotropie du facteur f. Le caractère lamellaire de la structure du sel justifie cette interprétation.

La dégénérescence du niveau t_{2g} est levée en présence d'une distorsion axiale de l'environnement octaédrique en un doublet et un singulet. Les expériences de ÔNO sur des monocristaux de $FeCl_2$ ont montré que le doublet est le niveau fondamental. Il en est de même pour $^{57}Fe^{2+}$ formé dans $CoCl_2$. Si la différence énergétique entre les niveaux du singulet et du doublet est faible (c'est-à-dire de 100 à 300 cm^{-1}), les deux niveaux sont mélangés sous l'effet du couplage spin-orbite ($\lambda \simeq 100\ cm^{-1}$) et la séparation entre les 15 niveaux résultants est de l'ordre de $k_b T$; la distribution du 6ème électron de l'état ^5D est alors régie par une loi de Boltzman. Ces considérations expliquent la faible valeur du GCE au site des noyaux de fer et sa diminution lorsque la température croît.

b) $CoCl_2, 2H_2O$

Le chlorure de cobalt II à $2H_2O$ cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial C2/m) ; la structure a été étudiée entre 5° K et 298° K [66]. La maille élémentaire comporte deux ions métalliques équivalents dans cet intervalle de température ; chaque Co^{2+} est entouré de quatre anions Cl^- et de deux molécules H_2O situés aux sommets d'un octaèdre déformé. Les deux liaisons Co-Cl sont légèrement différentes (2,459 Å et 2,487 Å) (figure 23).

Les spectres complexes ont été résolus à l'aide du décomposeur de courbes Du Pont de Nemours en quatre doublets symétriques, correspondant à deux états distincts (A et B) pour chacune des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} (Tableau XI et figure 24).

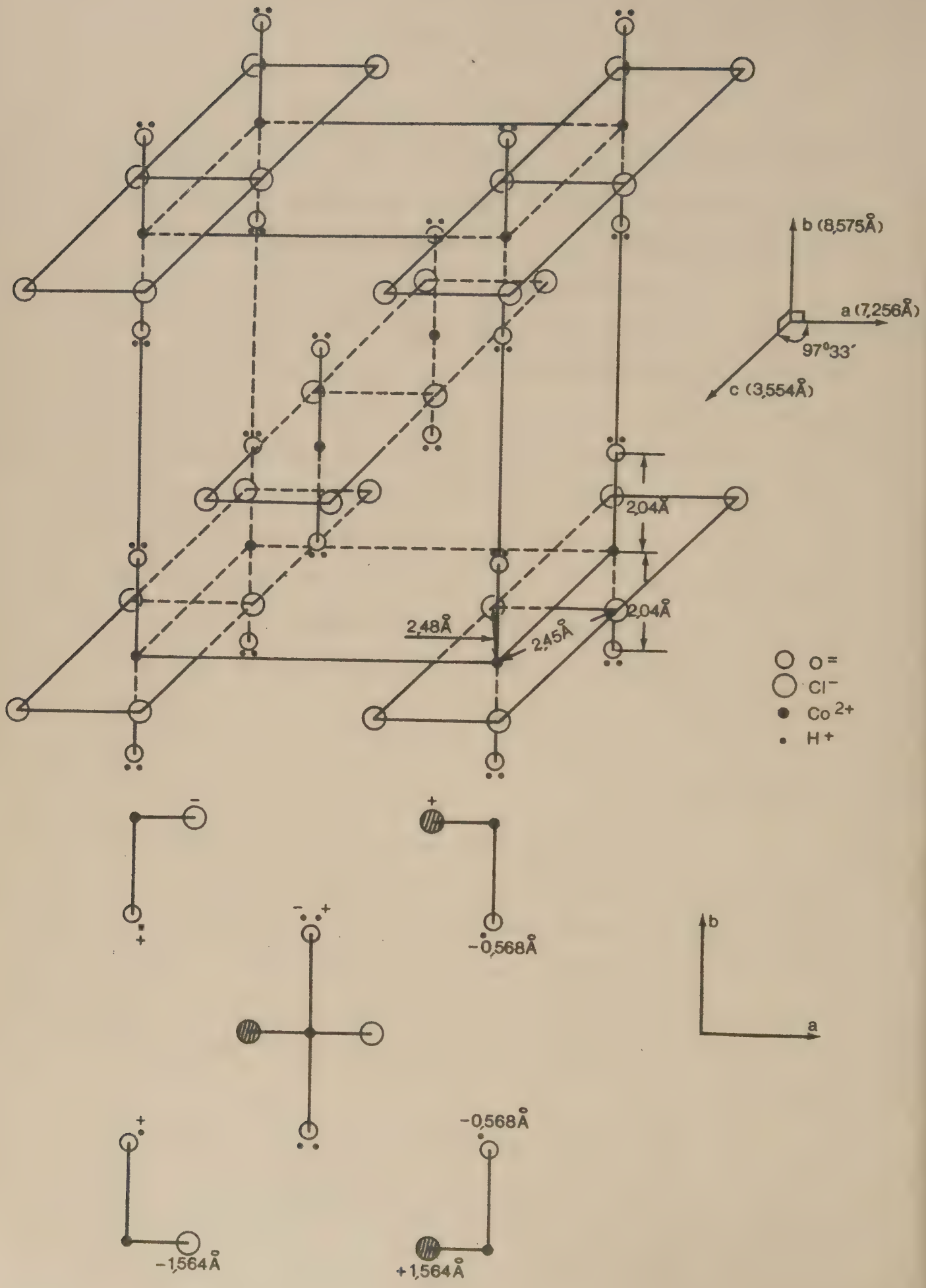


Figure 23 - Structure de $CoCl_2 \cdot 2H_2O$

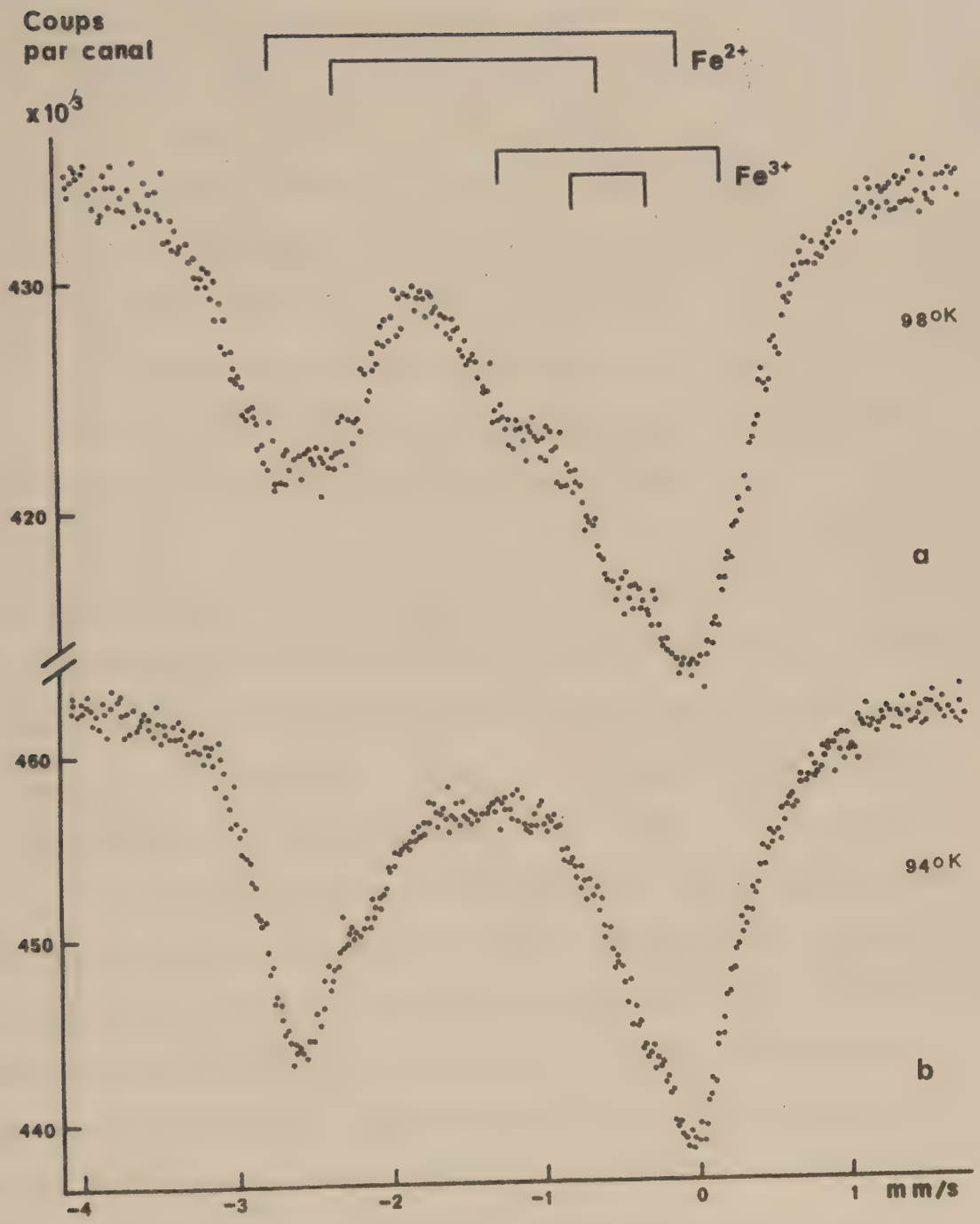


Figure 24 - a) Source de $^{57}CoCl_2$, 6 H_2O

b) Source de $^{57}CoCl_2$, 2 H_2O

T °K	Ion	Etat A ϵ_A	Etat A δ_A	Etat B ϵ_B	Etat B δ_B	$\frac{I_A}{I_B}$	Γ_{exp}	Fe^{2+}/Fe^{3+}
295	Fe^{2+}	1,48(6)	1,23(5)	2,29(2)	1,23(2)	3(±1)	0,51	2,05(15)
	Fe^{3+}	1,72(4)	0,43(4)	0,68(10)	0,34(6)	1,2(±0,2)	0,51	
100	Fe^{2+}	1,72(4)	1,31(5)	2,59(2)	1,32(1)	2(±1)	0,52	3,0(1)
	Fe^{3+}	1,87(8)	0,48(1)	0,66(10)	0,33(10)	1(±0,2)	0,53	

Tableau XI - Source de $^{57}CoCl_2, 2H_2O$.
A 160° K, le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} est 2,85.

Les déplacements isomériques relatifs aux états A et B sont voisins tant pour Fe^{2+} que pour Fe^{3+}. Par contre, les éclatements quadrupolaires sont nettement différents. L'espèce Fe^{2+} (B) résulte de la substitution d'un ion Co^{2+} dans le réseau $CoCl_2, 2H_2O$. Effectivement, les paramètres caractérisant cet état, déduits des spectres Mössbauer, sont analogues à ceux de $FeCl_2, 2H_2O$ qui est isotype de l'hydrate étudié [67]. Les pics correspondant à l'autre site (A) des ions Fe^{2+} sont nettement résolus dans les spectres. Cette espèce Fe^{2+} (A) pourrait être due à la présence simultanée d'une lacune anionique et d'un radical oxydant $OH^{\cdot}$ sur les premières sphères de coordination. Un ion Fe^{2+} assurerait dans ces conditions la neutralité électrostatique de l'environnement immédiat du site. La symétrie serait fortement perturbée, ce qui aurait pour corollaire une valeur élevée de la contribution du réseau au GCE.

Les ions ferriques sont stabilisés dans le réseau de $CoCl_2, 2H_2O$ en présence de radicaux $OH^{\cdot}$ créés sous l'effet de l'irradiation locale par les électrons Auger ou les rayons X. La première sphère de coordination

comprend quatre anions Cl^- et deux molécules H_2O ; la seconde comporte deux ions Co^{2+} ; la suivante huit molécules H_2O, situés à 4,25 Å environ. Les deux états ferriques (A et B) mis en évidence dans les spectres correspondraient par conséquent à la stabilisation de Fe^{3+} par les radicaux $OH^{\cdot}$ provenant des deux sites des molécules d'eau. Ce schéma est compatible avec les valeurs différentes des éclatements quadrupolaires associés aux deux états.

On a essayé de tenir compte pour la décomposition des spectres, de la présence éventuelle d'effets de relaxation. Ces effets sont invoqués dans l'interprétation des spectres de $FeCl_3, 6H_2O$ [68] qui comportent deux pics de surfaces égales, mais d'intensités différentes [69] ; or l'environnement immédiat des ions Co^{2+} dans $CoCl_2, 2H_2O$ est analogue à celui des ions Fe^{3+} dans le chlorure ferrique hexahydraté [70]. Les tentatives d'interprétation dans ce sens se sont cependant révélées infructueuses.

c) $CoCl_2, 6H_2O$

La structure de l'hexahydrate de cobalt II est voisine de celle du dihydrate [71] : le sel cristallise dans le système monoclinique (C 2/m) ; chaque ion Co^{2+} se trouve dans un entourage octaédrique de deux anions Cl^- et quatre molécules H_2O ; deux autres molécules H_2O sont situées entre les octaèdres $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ [72]. Les distances de Co^{2+} aux deux sites des atomes d'oxygène sont 2,12 et 4,07 Å.

La forme des spectres de $CoCl_2, 6H_2O$ est analogue à celle des spectres du dihydrate (figure 24 et tableau XII) et l'interprétation est la même.

T	Ion	Etat A		Etat B		$\frac{I_A}{I_B}$	Γ_{exp}	Fe^{2+}/Fe^{3+}
		ϵ_A	δ_A	ϵ_B	δ_B			
295	Fe^{2+}	1,57(5)	1,24(2)			0	0,51	0,91(3)
	Fe^{3+}	1,31(10)	0,44(5)	0,53(8)	0,44(4)	1,1(1)	0,51	
100	Fe^{2+}	1,73(2)	1,40(3)	2,70(3)	1,35(4)	0,66	0,70	1,44(2)
	Fe^{3+}	1,42(1)	0,47(2)	0,54(8)	0,47(4)	0,65	0,69	

Tableau XII - Source de $^{57}CoCl_2, 6H_2O$
A 170° K, le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} vaut 1,25.

Comme dans les fluorures de cobalt II, le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} croît fortement avec l'état d'hydration. Pour un hydrate donné, il augmente lorsque la température diminue de 295 à 100° K.

L'environnement immédiat des ions cobalteux dans $CoCl_2, 6H_2O$ est analogue à celui des ions ferreux dans $FeCl_2, 4H_2O$ [73] ; dans ce dernier, à température ambiante, ϵ = 2,98 mm/s et δ = 1,26 mm/s [74]. Les paramètres de l'état Fe^{2+}(B) correspondent à ces valeurs ; par conséquent à 295° K il n'existe qu'une très faible proportion de Fe^{2+} substituant les ions Co^{2+} dans un site normal.

d) Relation entre les paramètres Mössbauer et la nature des liaisons dans $CoCl_2, nH_2O$

Le déplacement isomérique de Fe^{2+} substituant un ion Co^{2+} dans un site normal (état B dans les hydrates) augmente avec l'état d'hydratation du sel : à 100° K, il vaut 1,27 mm/s pour le composé anhydre,

1,32 mm/s pour le dihydrate et 1,35 mm/s pour l'hexahydrate. Cette variation correspond à une augmentation du caractère ionique des liaisons chimiques dans les hydrates.

Les effets de covalence ont également une influence sur les énergies d'interaction quadrupolaire. On a vu que le niveau électronique fondamental était un doublet dans $CoCl_2$ anhydre ; il est un état singulet dans les deux hydrates. La contribution électronique au GCE d'un singulet est deux fois supérieure à celle d'un doublet. Afin d'établir une relation entre le GCE et la covalence des liaisons chimiques, il est nécessaire de rapporter les mesures à la situation où un doublet serait l'état fondamental dans les trois composés, c'est-à-dire de diviser par deux les éclatements quadrupolaires dans les deux hydrates.

Dans cette hypothèse les éclatements quadrupolaires seraient les suivants :

$CoCl_2$ anhydre	1,13 mm/s
$CoCl_2, 2H_2O$	1,30 mm/s
$CoCl_2, 6H_2O$	1,35 mm/s

Les variations de ϵ dans ces sels peuvent être expliquées par la covalence des liaisons [75]. Dans l'expression de l'éclatement quadrupolaire

$$\epsilon = \frac{2}{7} e^2 Q (1 - R) \langle r_o^{-3} \rangle \alpha^2 F \qquad [61],$$

le facteur correctif

$$\alpha^2 = \frac{\langle r^{-3} \rangle}{\langle r_o^{-3} \rangle}$$

reflète l'expansion des fonctions radiales, et par conséquent la délocalisation

électronique dans les composés covalents.

Ces conclusions sont en accord avec le fait généralement admis que l'ionicité des liaisons dans les halogénures des métaux de transition croît dans les hydrates successifs. Des déductions analogues ont pu être tirées de mesures de résonance quadrupolaire sur les ions Cl^- dans la même série de composés [76].

VI. Oxalates de cobalt II : CoC_2O_4 et $CoC_2O_4, 2H_2O$

a) $FeC_2O_4, 2H_2O$

Pour interpréter les spectres des oxalates, il s'est avéré nécessaire de relever des spectres des absorbants $FeC_2O_4, 2H_2O$ et $CoC_2O_4, 2H_2O$ dopé par ^{57}Fe, ceci afin de prouver que l'asymétrie des raies provenait de la présence de plusieurs états de ^{57}Fe. Les spectres comportent deux raies d'intensités un peu différentes et de même largeur à mi-hauteur (figure 25 et tableau XIII).

	$FeC_2O_4, 2H_2O$			$^{57}Fe : CoC_2O_4, 2H_2O$		
T	ϵ	δ	h_1/h_2	ϵ	δ	h_1/h_2
353	1,64(1)	1,22(1)	1,06(3)			
295	1,74(1)	1,274(5)	1,05(3)	1,70(3)	1,27(1)	1,06(3)
93	1,99(1)	1,381(5)	1,02(3)	1,92(3)	1,36(2)	1,06(3)

Tableau XIII - Absorbants $FeC_2O_4, 2H_2O$ et $CoC_2O_4, 2H_2O$ (^{57}Fe)

L'asymétrie des spectres est attribuée à la présence de traces de Fe^{3+} formées au cours de la préparation des composés. Cette explication est confirmée par d'autres auteurs [77].

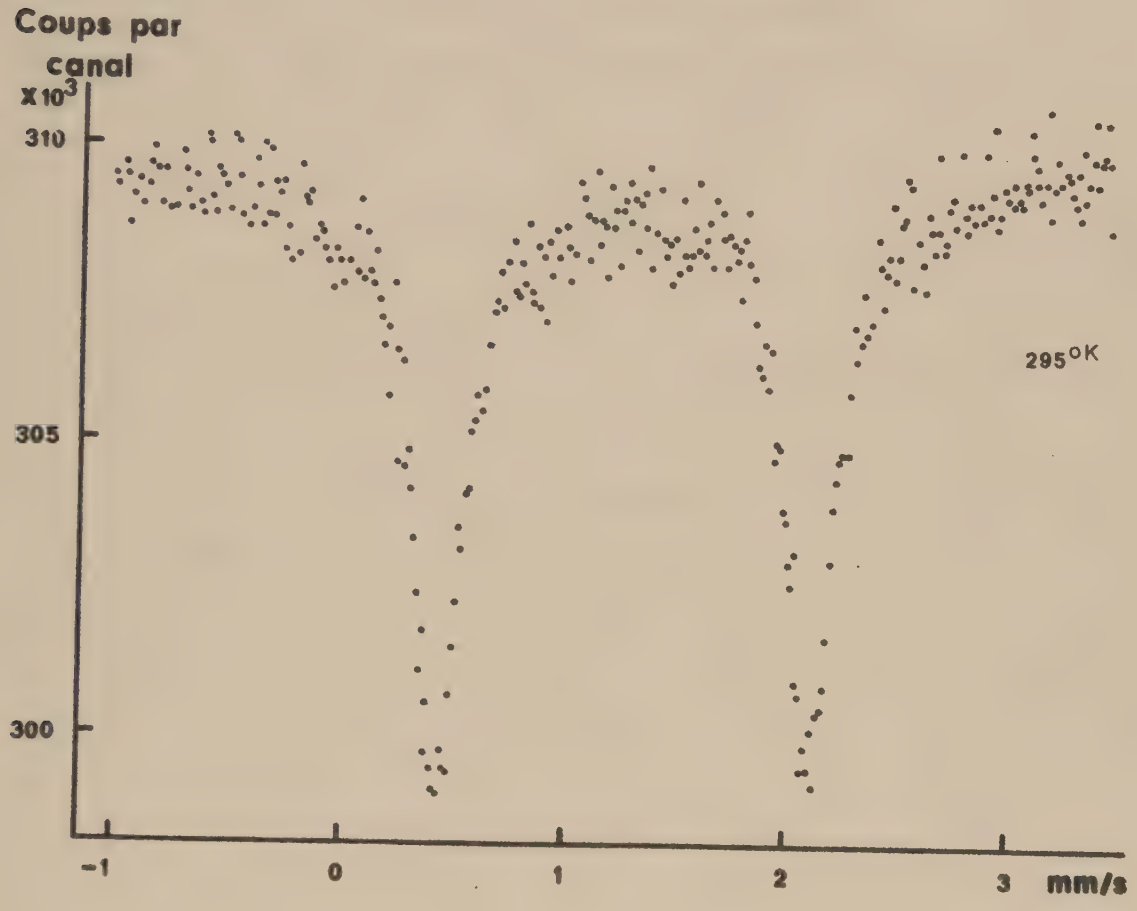


Figure 25 - Absorbant $^{57}Fe : CoC_2O_4, 2H_2O$ (295 °K)
(Source $^{57}Co/Pd$)

L'état fondamental du fer étant un état singulet $|xy>$ [78], la valeur relativement faible de ϵ provient soit du caractère covalent des liaisons, soit d'une contribution importante de $q_{rés}$ et de signe opposé à q_{val}. La petite différence des éclatements quadrupolaires des ions ferreux dans $FeC_2O_4, 2H_2O$ et $^{57}Fe : CoC_2O_4, 2H_2O$ provient du rayon ionique de Fe^{2+} (0,75 Å) qui est supérieur à celui de Co^{2+} (0,71 Å) ; sa présence crée

une distorsion dans le réseau cristallin, donc un accroissement de $q_{rés}$.

b) $^{57}CoC_2O_4$ et $^{57}CoC_2O_4, 2H_2O$

La décomposition des spectres met en évidence la présence simultanée de Fe^{2+} et Fe^{3+} (figure 26 et tableau XIV).

$CoC_2O_4, 2H_2O$	Fe^{2+}		Fe^{3+}		
T	ε	δ	ε	δ	Fe^{2+}/Fe^{3+}
351	1,66	1,23	1,26	0,44	6,1
295	1,72	2,28	1,15	0,51	4,6
93	1,98	1,41	1,14	0,63	3,9
CoC_2O_4 anh.					
295	1,55	1,27	1,83	0,53	5,4
93	1,94	1,39	1,65	0,62	5,6

Tableau XIV - Source de $^{57}CoC_2O_4$ et $^{57}CoC_2O_4, 2H_2O$

Les déplacements chimiques du Fe^{2+} dans les deux sels sont les mêmes que précédemment ; la valeur élevée de $\delta(Fe^{3+})$ est voisine de celle trouvée dans d'autres composés de $^{57}Co^{2+}$; elle implique en particulier un caractère ionique plus marqué que dans l'oxalate ferrique [79].

L'éclatement quadrupolaire de Fe^{2+} formé après capture électronique dans $^{57}CoC_2O_4, 2H_2O$ est le même que dans $FeC_2O_4, 2H_2O$.

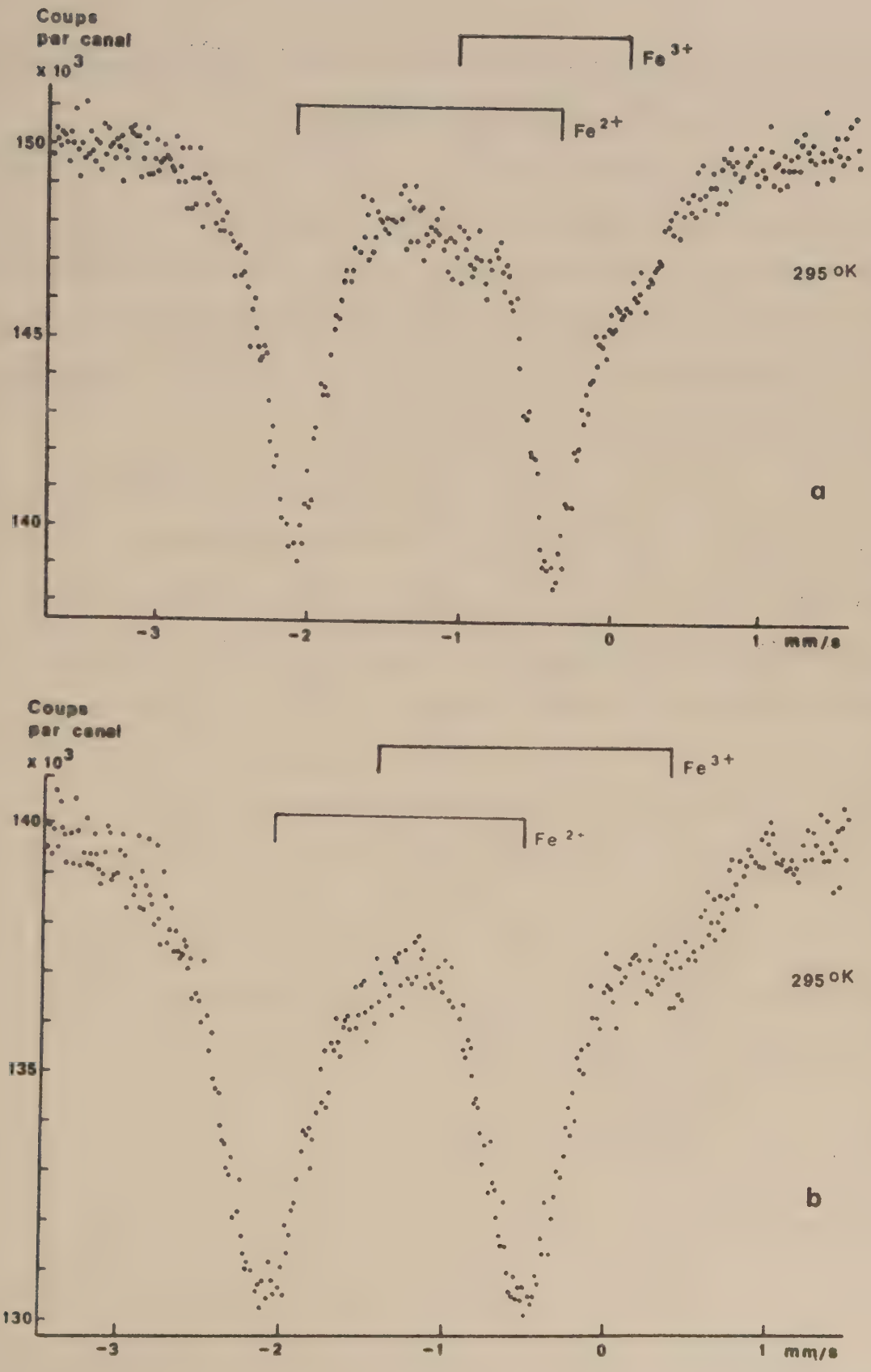


Figure 26 - a) Source de $^{57}CoC_2O_4$

b) Source de $^{57}CoC_2O_4, 2\,H_2O$

La valeur un peu plus petite dans le cas de l'oxalate anhydre est probablement la conséquence d'une symétrie plus faible.

L'éclatement de Fe^{3+} ne peut être dû qu'au réseau. Nous n'avons pas trouvé de renseignements relatifs à la structure de l'oxalate de cobalt. Cependant, les hydrates ferreux et cobalteux sont probablement isotypes ; $FeC_2O_4, 2H_2O$ appartient au système monoclinique [80] et chaque ion Fe^{2+} occupe le centre d'un octaèdre déformé comprenant 2 molécules H_2O et 2 groupe $C_2O_4^{=}$ (figure 27).

L'éclatement quadrupolaire de Fe^{3+} dans l'hydrate est compatible avec un calcul approché de $q_{rés}$ moyennant les hypothèses suivantes :

- une charge $\left(-\frac{1}{6}\right)$ est attribuée aux atomes d'oxygène de l'ion oxalate
- l'une des molécules H_2O est remplacée par un ion OH^- ; la distance Fe^{3+} - OH^- est légèrement inférieure à la distance Fe^{2+} - OH_2 (les rayons ioniques de Fe^{3+} et Co^{2+} sont 0,60 et 0,71 Å respectivement).
- il n'est tenu compte que de la première sphère de coordination.

Le modèle de formation de l'ion OH^- sera proposé ultérieurement (chapitre V).

Devant l'absence de renseignements structuraux, nous sommes obligés d'admettre que dans le composé anhydre l'asymétrie est plus importante et qu'elle augmente avec la température.

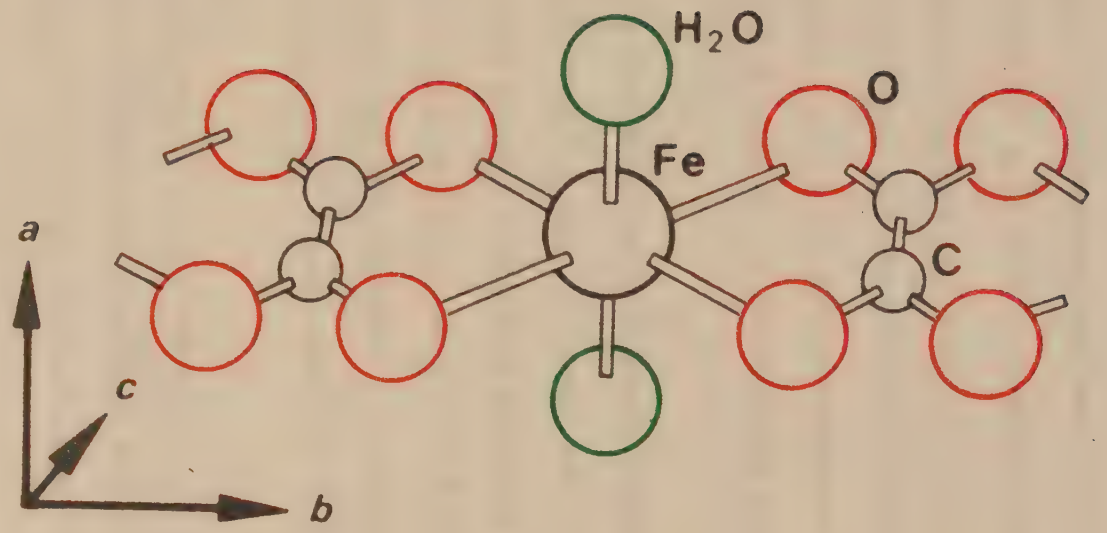


Figure 27 - Environnement chimique du fer dans le réseau cristallin de FeC_2O_4 , $2H_2O$

C. COMPLEXES DE COBALT (II)

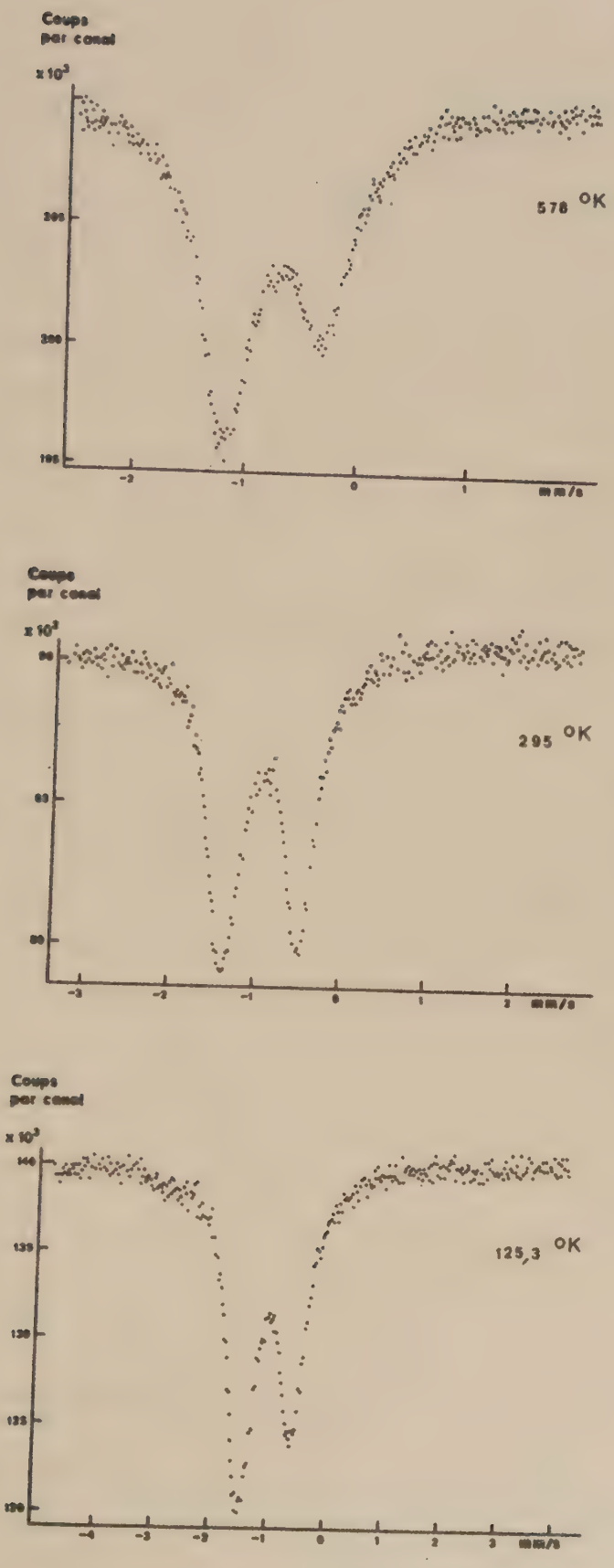
Les complexes de cobalt II sont peu nombreux. Nous avons retenu le trifluorocobaltate (II) de potassium, dont les propriétés physiques et structurales ont fait l'objet de nombreuses études, et qui permet des comparaisons intéressantes avec les composés fluorés simples.

$KCoF_3$ possède la structure perovskite (O_h^1 - Pm 3m). Plusieurs auteurs ont montré qu'elle était parfaitement cubique à la température ambiante et qu'il apparaissait une distorsion tétragonale au voisinage de 120° K [81]. La température de transition structurale coïnciderait avec celle de la transition magnétique, au-dessous de laquelle $KCoF_3$ est antiferromagnétique.

La température de Néel a été trouvée selon les auteurs entre 114 et 135° K [82]. Les ions Co^{2+} sont à l'état spin élevé dans $KCoF_3$.

Les spectres Mössbauer (figure 28) comportent deux pics d'intensités inégales au-dessus de la température de Néel (T_N), qui est de 119 ± 1° K, compte tenu de l'évolution des spectres en fonction de la température. Les deux pics observés pour $T > T_N$ caractérisent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Pour $T < T_N$ apparaît un spectre complexe comportant douze raies (figure 29), dû à la superposition de deux éclatements magnétiques hyperfins caractéristiques de Fe^{2+} et de Fe^{3+} (tableau XV).



(a)

(b)

(c)

Figure 28 - $K^{57}CoF_3$ à 578 °K (a), 295 °K (b) et 125,3 °K (c)

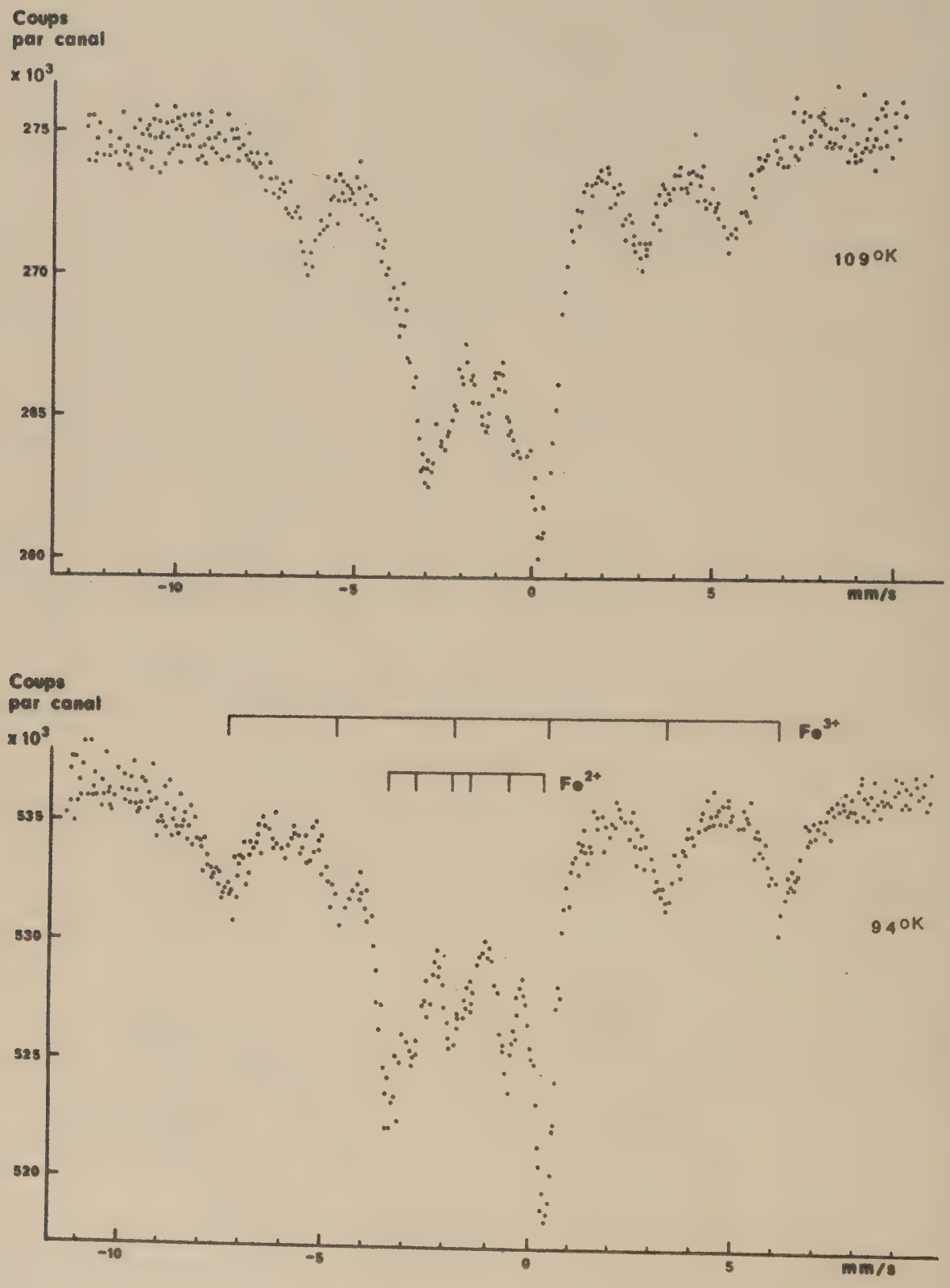


Figure 29 - a) $K\,^{57}CoF_3$ à 109 °K

b) $K\,^{57}CoF_3$ à 94 °K

	Fe^{2+}			Fe^{3+}			$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$	Γ_{exp}
T	ϵ	δ	H_{int}(kG)	ϵ	δ	H_{int}		
470	0	1,26(1)	0	0	0,40(1)	0	1,3(1)	0,5
295	0	1,41(1)	0	0	0,521(5)	0	1,14(8)	0,45
121	0	1,53	0	0	0,60		-	0,62
110	0,14(10)	1,52(5)	93(10)	<0,1	0,64(5)	345(10)	-	-
94	0,2(1)	1,55(5)	118(10)	<0,1	0,65(5)	423(10)	-	-

Tableau XV - Source de $K^{57}CoF_3$

La valeur du déplacement chimique des ions ferriques est voisine de celle trouvée dans tous les autres composés cobalteux.

L'éclatement quadrupolaire de Fe^{2+} est nul au-dessus de la température de Néel ; cette observation confirme que l'environnement cristallographique est rigoureusement cubique et que les trois orbitales t_{2g} sont dégénérées. De plus, l'absence d'éclatement quadrupolaire démontre qu'aucun déplacement des ions en position interstitielle n'a lieu à la suite de la capture électronique. Au-dessous de T_N, la dégénérescence électronique est levée par suite de l'abaissement de la symétrie du réseau et il apparaît une faible interaction quadrupolaire. On prévoit une augmentation de ϵ (Fe^{2+}) avec la diminution de la température.

Ce comportement est tout à fait analogue à celui observé dans d'autres systèmes cubiques (NiO, MgO, $KRbF_3$...) dans lesquels la transition magnétique est accompagnée d'un abaissement de la symétrie cristallographique.

L'énergie d'interaction quadrupolaire de Fe^{3+} est nulle dans toute la gamme de températures étudiée. Nous admettons cependant - ainsi qu'il sera expliqué dans la 5ème partie - que l'excès de charge de Fe^{3+} dans le réseau de $KCoF_3$ se trouve compensé par une lacune cationique dans l'une des premières sphères de coordination. L'arrangement le plus probable fait intervenir une lacune K^+ ; le calcul du GCE pour un tel arrangement conduirait à $\epsilon = 0,125$ mm/s, en supposant la charge des ions K^+ égale à 1 (avec Q = 0,19 barn). Cette prévision est effectivement compatible avec les spectres expérimentaux, car un éclatement aussi faible ne saurait être résolu.

Les champs magnétiques internes augmentent rapidement de 119° K à 90° K ; le champ magnétique est plus élevé au site de Fe^{3+} ; ce résultat est tout à fait général.

D. COMPLEXES DE Co III

I. Hexafluorocobaltate III de potassium K_3CoF_6

L'hexafluorocobaltate III de potassium cristallise dans le système cubique (O_h^5), analogue à celui de la cryolithe. Chaque ion Co^{3+} se trouve dans un entourage octaédrique de six anions F^- ; la deuxième sphère de coordination comprend huit cations K^+ distants de 3,7 Å ; la troisième sphère comporte six cations K^+ situés à 4,3 Å [83]. De même que pour K_3AlF_6, il existe probablement une température de transition au-dessous de laquelle la structure n'est plus rigoureusement cubique. L'analyse structurale en fonction de la température n'a pas été réalisée. Cependant, les spectres de poudre et les résultats de spectroscopie IR à température ambiante sont compatibles avec l'existence d'une légère distorsion tétragonale [84].

Les études de susceptibilité magnétique montrent que Co^{3+} est à l'état spin fort dans ce composé.

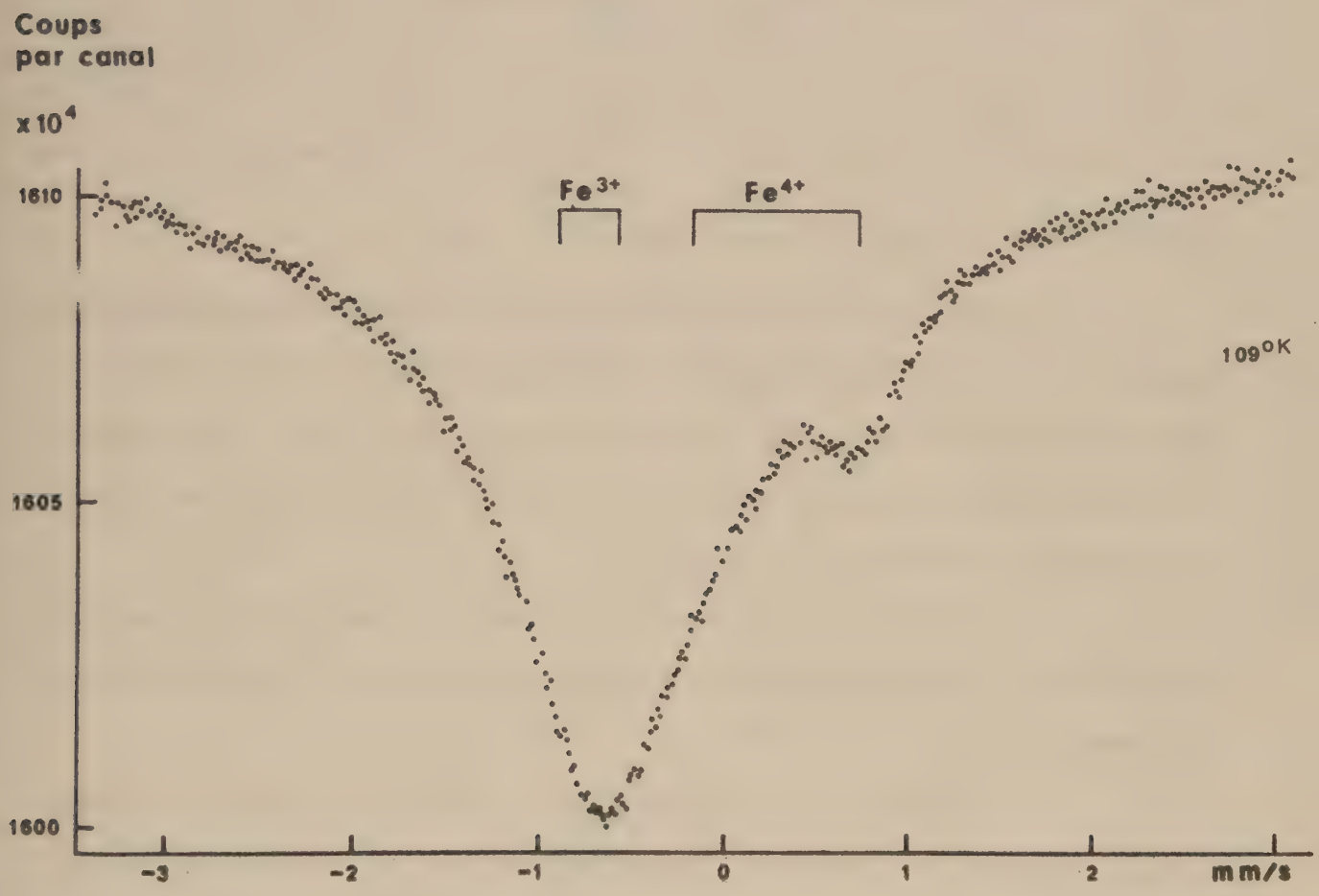


Figure 30 - Source de $K_3{}^{57}CoF_6$

Les spectres Mössbauer sont mal résolus ; ils comportent un pic à une vitesse fortement négative, qui ne peut être expliqué que par la présence d'ions Fe^{4+} (figure 30). La décomposition a été réalisée à l'aide de l'ordinateur analogique Du Pont en deux doublets symétriques caractéristiques des ions Fe^{3+} et Fe^{4+} (tableau XVI).

	Fe^{4+}		Fe^{3+}			
T	ε	δ	ε	δ	Γ_{exp}	$\%Fe^{4+}$
295	0,74(10)	-0,32(5)	0,30(5)	0,63(5)	0,72(4)	40(5)
100	0,88(5)	-0,29(5)	0,29(5)	0,70(5)	0,70(5)	40(5)

Tableau XVI - Source de $K_3{}^{57}CoF_6$

Le spectre de l'ion Fe^{3+} présente un faible éclatement quadrupolaire. Les largeurs des raies sont importantes ; cette remarque avait déjà été faite par d'autres auteurs à propos de K_3FeF_6 [85]. Les résultats confirment ainsi l'existence d'une distorsion cristallographique par rapport à la structure parfaitement cubique.

Le déplacement chimique, caractéristique de liaisons nettement ioniques, est voisin de celui trouvé pour les ions Fe^{3+} dans les autres composés de $^{57}Co^{2+}$ ou $^{57}Co^{3+}$.

La présence d'ions Fe^{4+} a été signalée à plusieurs reprises [86]. Cependant les paramètres expérimentaux de cet état ionique ne sont pas bien connus. L'éclatement quadrupolaire de Fe^{4+} trouve son origine simultanément dans la distribution électronique asymétrique $3d^4$ et dans la perturbation du réseau à la suite de la capture électronique de ^{57}Co. Le déplacement chimique de -0,32 mm/s à 295° K est légèrement inférieur à celui proposé par les autres auteurs. On verra plus loin qu'il est compatible avec les données théoriques.

II. Trioxalatocobaltate de potassium $K_3 Co(C_2O_4)_3, 3,5H_2O$

Les spectres de ce complexe sont très mal résolus (figure 31). En effet, à 93° K, l'effet Mössbauer n'est que 1,6 %, et la largeur des raies à mi-hauteur est 1,15 mm/s. Les paramètres déduits de la position des deux pics résolus à 93° K : ϵ = 2,5 mm/s et δ = 1,25 mm/s révèlent la présence de Fe^{2+} à l'état spin fort ($d\varepsilon^4\, d\gamma^2$).

L'abondance de cet état ionique est estimé à 85 % environ. Les spectres sont analogues à ceux d'un absorbant de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ anhydre ou hydraté, après irradiation par le rayonnement γ d'une source de ^{60}Co [87].

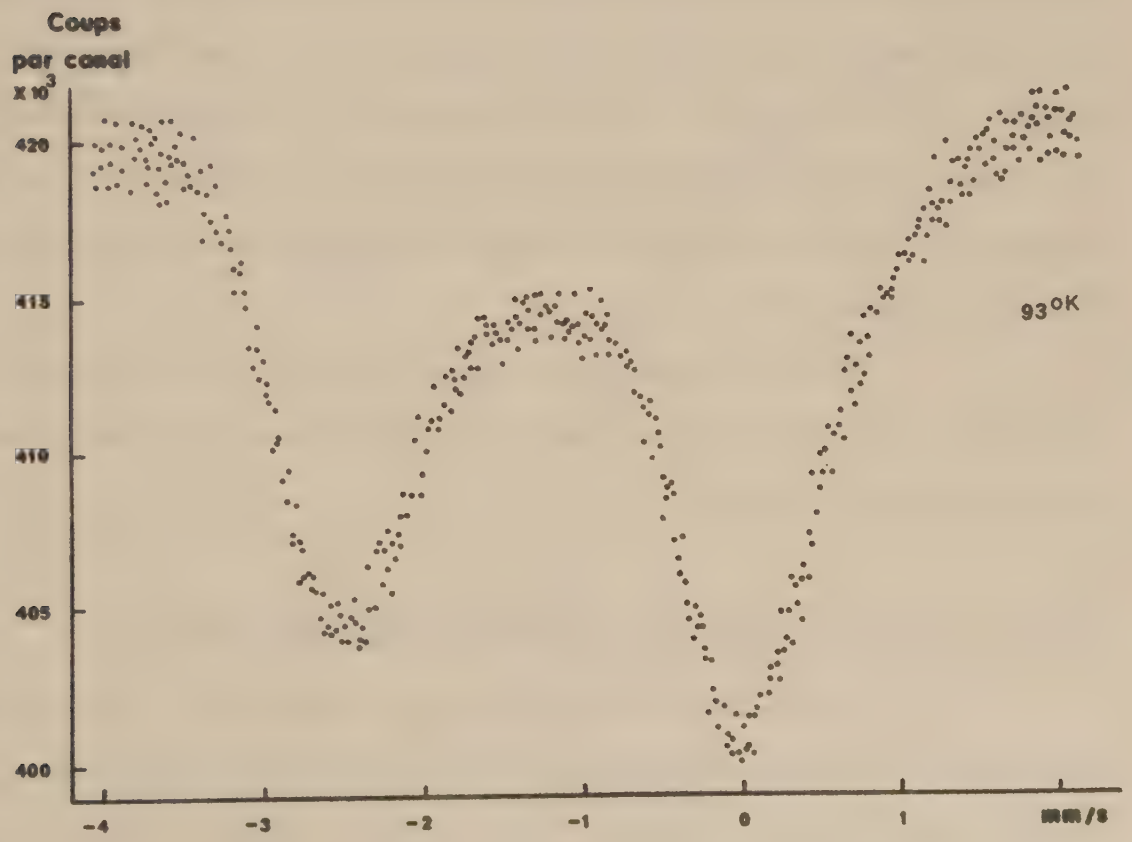


Figure 31 - Source de $K_3{}^{57}Co(C_2O_4)_3, 3,5H_2O$ (93°K).

III. Chlorure d'hexammine cobalt III : $Co(NH_3)_6 Cl_3$

Le chlorure d'hexammine cobalt III cristallise dans le système monoclinique [88]. Le cobalt se trouve à l'état spin faible dans ce composé ; dans le chlorure d'hexammine fer II , Fe^{2+} est à l'état spin fort [89]. De même, l'ion Fe^{3+} est trouvé à l'état spin élevé dans un environnement octaédrique de six molécules NH_3 [90].

Nous avons relevé les spectres Mössbauer d'une source de ^{57}Co : $Co(NH_3)_6 Cl_3$ entre 100 et 300 ° K. Les spectres présentent deux pics résolus (figure 32).

La présence d'ions Fe^{2+} à l'état spin fort est certaine puisque l'un des doublets du spectre est bien séparé. La raie de forte intensité, au voisinage : de la vitesse zéro est attribuée à la présence simultanée de deux espèces de Fe^{3+}, l'une ($\epsilon \simeq 0$) correspondant à la substitution de Co^{3+} par Fe^{3+} dans un site normal du réseau et l'autre ($\epsilon \simeq 1,7$ mm/s) à la substitution dans un environnement perturbé à la suite de l'autoradiolyse consécutive à la capture électronique.

Une expérience à très basse température (4° K) permettrait d'améliorer la résolution des spectres et de préciser les conclusions tirées de l'étude de ce composé.

. INTERPRETATION DES DEPLACEMENTS ISOMERIQUES

WALKER, WERTHEIM et JACCARINO [91], puis DANON [92], ont calculé les densités électroniques $\sum_1^3 \psi_{ns}(0)^2$ du noyau de fer à partir des fonctions d'onde de Hartree - Fock, calculées par WATSON, pour les configurations $3d^n$ et ont établi des relations entre le déplacement chimique et le degré d'occupation de l'orbitale 4s, donc du degré de covalence.

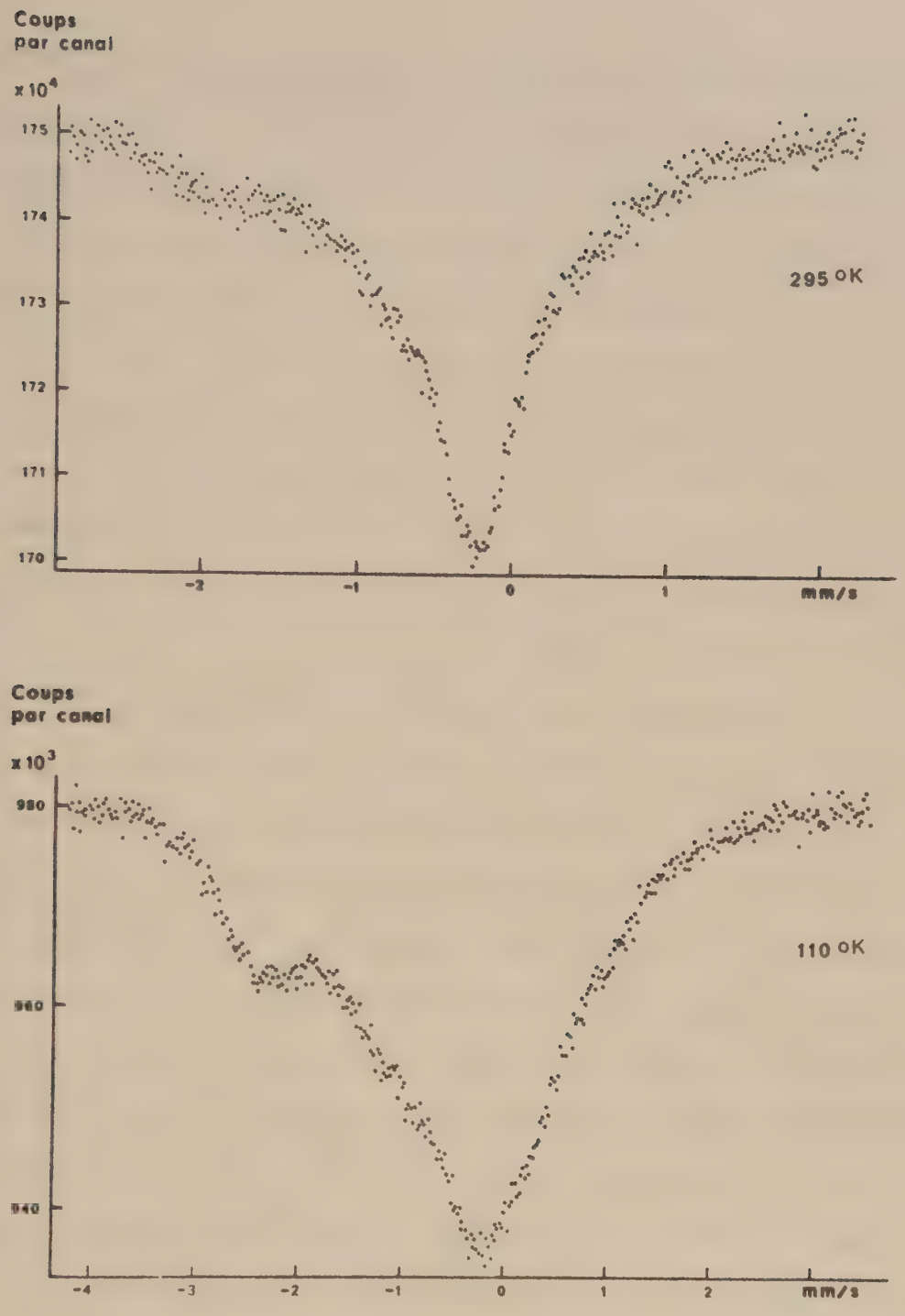


Figure 32 - Sources de $^{57}Co(NH_3)_6Cl_3$

Les liaisons chimiques du fer utilisent des orbitales a_{1g}, e_g et t_{2g} qui font intervenir les couches électroniques 3d et 4s du métal. La densité des électrons 1s et 2s au centre du noyau est approximativement constante pour tous les composés du fer ; par contre, la densité des électrons de la couche 3s varie avec le degré d'occupation des orbitales 3d en raison des effets d'écran.

Les déplacements isomériques de l'ion Fe^{2+}, dans les composés qui ont été étudiés au cours de ce travail, sont compris dans un large domaine : δ est très élevé pour CoF_2 (1,43 mm/s) dont les liaisons sont presque entièrement ioniques. Le déplacement isomérique diminue avec l'électronégativité des ligandes et a la valeur 1,145 mm/s dans $CoCl_2$, dans lequel les liaisons sont nettement covalentes.

Le déplacement isomérique des ions Fe^{3+} est toujours inférieur à la valeur théorique de l'ion libre ($\simeq$ 1 mm/s). Effectivement, le caractère covalent est plus marqué dans les composés ferriques que dans les composés ferreux en accord avec les considérations théoriques de BASCH et al [93]. Les valeurs de $\delta(Fe^{3+})$ sont cependant voisines dans tous les composés étudiés. Ce fait s'explique à partir de la relation entre δ et la distance de Fe^{3+} aux ligandes, discutée par SIMANEK et al [94]. Le rayon ionique de Fe^{3+} (0,61 Å) étant sensiblement inférieur à celui de Co^{2+} (0,71 Å), la distance de l'ion Fe^{3+} formé après capture électronique de ^{57}Co, aux ligandes est probablement supérieure à la longueur "normale" des liaisons, définie par la somme des rayons ioniques. Il en résulte une valeur élevée de $\delta(Fe^{3+})$, supérieure à celle des composés ferriques correspondants.

Enfin, le déplacement chimique de Fe^{4+} trouvé dans K_3CoF_6 correspondrait d'après le diagramme de DANON [92] à la configuration électronique $3d^4 4s^{0,2}$.

Sur la figure 33, sont représentées les valeurs des déplacements isomériques mesurés au cours des expériences, en fonction de l'état d'oxydation formel du fer. Sur la même figure, nous avons représenté les valeurs théoriques de δ pour les ions libres et les ions possédant la configuration $3d^n 4s^{0,3}$. Les valeurs expérimentales se placent entre ces deux séries de valeurs théoriques et sont en accord avec le diagramme de DANON, représentant la corrélation entre le déplacement chimique et le degré d'occupation de l'orbitale 4s.

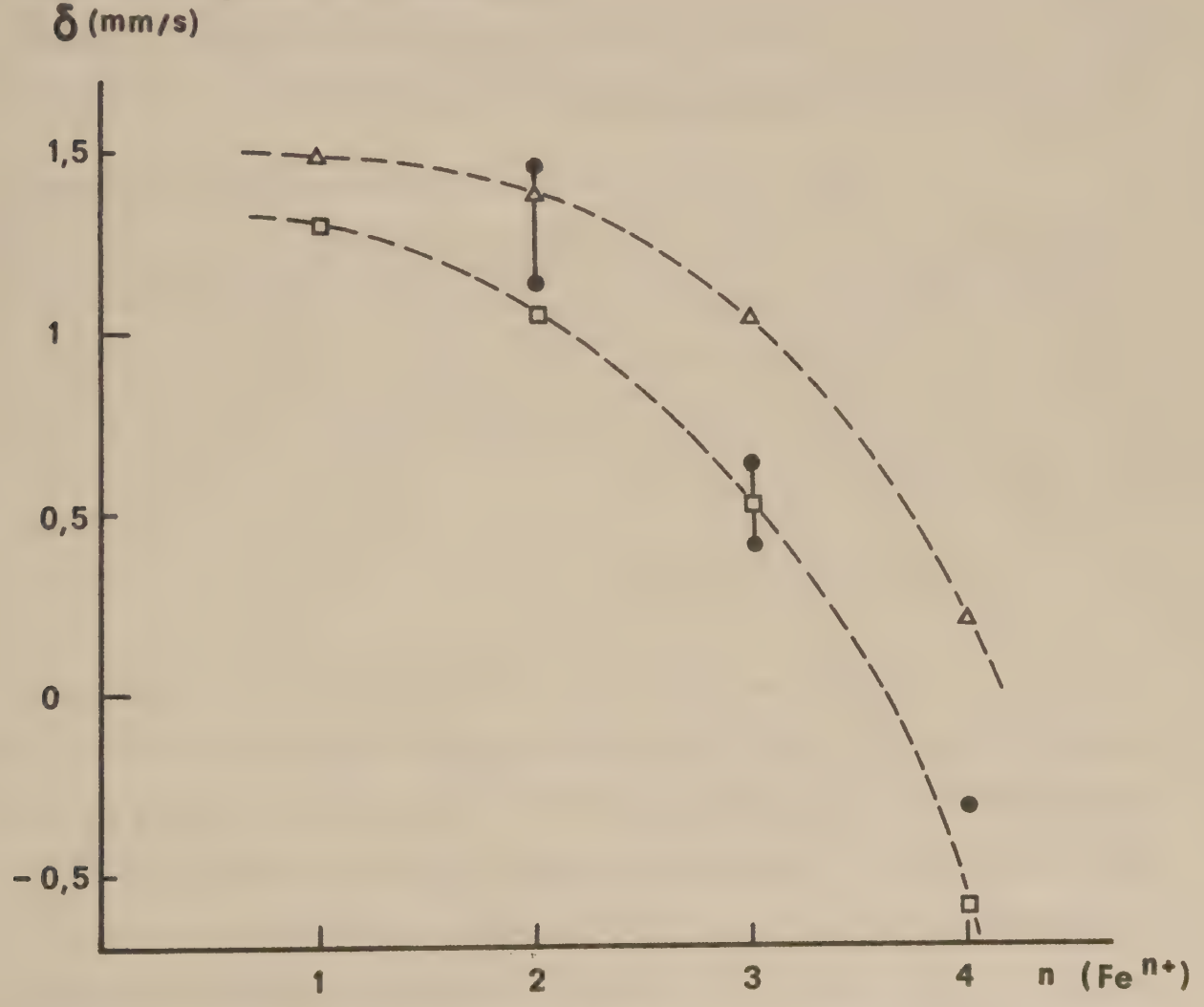


Figure 33 - Déplacement isomérique des états de charge Fe^{n+} par rapport à $Na_4Fe(CN)_6$, $10\,H_2O$:
valeurs déduites de nos spectres (●)
valeurs théoriques [92] pour $3d^{(8-n)}$ (△) et $3d^{(8-n)}4s^{0,30}$ (□).

Cinquième Chapitre

EFFETS CHIMIQUES ASSOCIES A LA DESINTEGRATION DE ^{57}Co

et

SYNTHESE DES RESULTATS

A. SITE DES IONS $^{57}Fe^{n+}$ FORMES PAR C.E. DE ^{57}Co

L'énergie minimale nécessaire pour déplacer un atome en position interstitielle dans un solide est de l'ordre de 20 eV. Comparativement, l'énergie de recul maximale des atomes de ^{57}Fe après la capture électronique et l'émission des photons γ n'est que 3,4 eV.

Il s'exerce ensuite une force de répulsion coulombienne entre les ions Fe^{n+} formés à la suite de la cascade Auger et les ions Co^{2+} ou Co^{3+} voisins. Une expression approchée de cette force est calculée, à titre d'exemple, dans le fluorure de cobalt II. La distance entre deux ions Co^{2+} voisins est a_o = 3,68 Å. Compte tenu de l'effet d'écran de six ions F^-, l'énergie de répulsion coulombienne est

$$E(eV) = \frac{2(n-6)e^2}{a_o}$$

Un déplacement peut se produire si l'énergie E atteint au moins 40 eV, de sorte que chacun des ions puisse acquérir une énergie d'une vingtaine d'eV. La charge minimale de Fe^{n+} requise serait égale à 10. Une telle situation est très peu probable puisque l'abondance des ions Fe^{8+} formés à partir de Co^{3+} est de 4 % d'après POLLAK (cf. tableau III, p. 47) Les ions du fer 57 formés par C.E. de ^{57}Co devraient être trouvés en position de substitution.

L'absence d'éclatement quadrupolaire pour les ions ferreux formés dans $KCoF_3$ prouve que Fe^{2+} occupe un site de symétrie rigoureusement cubique, et qu'il substitue par conséquent un ion Co^{2+} dans une

position normale du réseau. Les calculs de GCE dans CoF_2 sont en accord avec cette conclusion. Il en est de même des résultats de SIEGWARTH [95] qui a relevé le spectre Mössbauer d'une source de ^{57}Co substituant Mn^{2+} et Ni^{2+} dans les réseaux cubiques de MnO et NiO. Dans ces composés, les spectres de Fe^{2+} ne présentent qu'une seule raie tant que la température est supérieure à la température de transition magnétique, c'est à dire lorsque la structure cristallographique est rigoureusement cubique.

En conclusion, en accord avec les prévisions théoriques, les ions de fer 57 formés par capture électronique de ^{57}Co se trouvent dans des positions normales du réseau et occupent les sites des atomes parents du cobalt.

B. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES ETATS DE CHARGE "ANORMAUX"

Il est maintenant bien admis, et nos expériences l'ont confirmé, que les états de charge du fer observés par spectroscopie Mössbauer sont des états chimiquement stables, les conséquences de la cascade Auger étant effacées au moment de l'émission du photon de 14,4 keV. L'état ionique "normal" du fer est identique à celui de l'atome de cobalt "parent" : Fe^{2+} dans les composés de Co II et Fe^{3+} dans les composés de Co III.

Il est intéressant d'évaluer le bilan énergétique de l'introduction de fer dans un état de charge "anormal" dans le réseau d'un composé de cobalt. A cet effet, on compare le potentiel d'ionisation de l'ion Fe^{n+} à la variation d'énergie électrostatique du réseau cristallin lorsqu'un ion Fe^{n+} est remplacé par un ion $Fe^{(n+1)+}$.

L'énergie U_o du réseau comprend plusieurs termes dont le plus important correspond à l'énergie d'attraction coulombienne exprimée

par la constante de Madelung M :

$$U_o = \sum_l \frac{N z_+ z_- e^2}{r_l} = \frac{N M z_+ z_- e^2}{r}$$

r_l représente la distance entre les ions de charge z_+ et z_-.
r est une grandeur caractéristique du réseau (maille du réseau ou distance entre deux ions voisins).
Les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés en première approximation :

- l'énergie de répulsion introduite par BORN en relation avec la compressibilité du cristal,
- l'énergie correspondant aux interactions du type Van der Waals, introduite par LONDON,
- des interactions dipolaires, etc... [96]

La variation d'énergie interne du réseau au moment de la substitution d'un ion de charge n' par un ion de charge n est donnée par

$$\Delta U_o = \frac{M(n' - n) z_- e^2}{r}$$

Ces relations ont été appliquées aux composés simples de cobalt dont les spectres Mössbauer ont été décrits au chapitre IV.

I. CoF_2

L'énergie d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+} vaut 30 eV. La constante de Madelung d'un réseau de type rutile est 4,816 [97]. Par conséquent, la variation d'énergie électrostatique est égale à la moitié de l'énergie du réseau de CoF_2 :

$$\Delta U_o = \frac{1}{2} \frac{4,816 \times 23 \times 10^{-20}}{2,04 \times 10^{-8} \times 1,6 \times 10^{-12}} = 17 \text{ eV}.$$

A ceci s'ajoute un terme dû à la présence de deux lacunes dans le voisinage immédiat, soit finalement 19 eV.

L'énergie totale U du réseau CoF_2 est 720 kcal/mole. Si nous supposons que lors de la substitution d'un ion ferreux par un ion ferrique l'ensemble des termes contribuant à U varie dans le même rapport 3/2, le gain d'énergie du réseau serait de 15,5 eV. Le rayon ionique de Fe^{3+} (0,61 Å) étant inférieur à celui de Co^{2+} (0,71 Å), ce dernier calcul fournit en fait une borne inférieure du gain d'énergie potentielle.

Dans les deux cas, la valeur calculée est supérieure au premier potentiel d'ionisation de Fe^+, mais inférieure au potentiel d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+}.

II. $CoCl_2$

On utilise dans ce cas la valeur de la constante de Madelung (4,71) pour un réseau de type CdI_2 ; la structure est voisine de celle du type $CdCl_2$ auquel appartient $CoCl_2$. La longueur de la liaison Co-Cl est approximativement égale à la somme des rayons ioniques : 2,53 Å [98]. Dans ces conditions, la variation d'énergie d'interaction électrostatique au moment de la substitution de Fe^{2+} par Fe^{3+} vaut 13,4 eV.

En supposant comme précédemment que l'énergie totale U du réseau (600 kcal/mole) varie dans le même rapport, la variation d'énergie est 13 eV.

On trouve que la variation d'énergie potentielle associée à la substitution d'un ion Fe^{2+} par un ion Fe^{+} est du même ordre de grandeur que le premier potentiel d'ionisation de Fe^{+} (16 eV).

Cependant, seul l'état ferreux est mis en évidence dans les spectres Mössbauer de $^{57}CoCl_2$.

III. $KCoF_3$

Avec la constante de Madelung d'un réseau de type pérovskite (12,38), on calcule ΔU_o = 22 eV. Cette valeur est supérieure à celle calculée pour les deux composés précédents, bien que restant inférieure au potentiel d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+}.

IV. K_3CoF_6

Le potentiel d'ionisation de Fe^{3+} en Fe^{4+} est 57 eV. La constante de Madelung pour un réseau du type cryolithe rapportée à la longueur de la maille élémentaire est égale à 53 [99] ; le côté de la maille cubique mesure 8,55 Å. La variation d'énergie électrostatique lors du remplacement d'un ion Fe^{3+} par Fe^{4+} est 29,7 eV.

L'état de charge Fe^{4+} n'est donc pas stable dans ce réseau. Cependant, la variation d'énergie interne associée à la substitution de Co^{3+} par Fe^{4+} est importante. On remarque en outre, que Co^{4+} n'existe que dans l'hexafluorocobaltate IV de césium [100] dont la structure est voisine de celle de l'hexafluorocobaltate III de potassium.

V. $Co(NH_3)_6\ Cl_3$

Les calculs précédents ne peuvent être appliqués en principe qu'aux composés simples car la notion approchée de stabilité thermodynamique proposée risque d'être erronée en présence d'effets radiolytiques sur les ligandes.

Dans l'hypothèse où les molécules NH_3 restent intactes après l'irradiation par les électrons Auger (voir plus bas), la variation d'énergie interne du réseau lors de la substitution de Co^{3+} par Fe^{4+} peut être évaluée en utilisant la constante de Madelung du réseau $Co(NH_3)_6\ I_3$ (22,12) [101]. Elle est très faible (8,7 eV) et inférieure au potentiel d'ionisation de Fe^{3+} en Fe^{4+}.

Par contre, Fe^{2+} serait thermodynamiquement stable dans ce réseau, la variation ΔU_o (8,7 eV) étant inférieure à l'affinité électronique de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

Effectivement, la présence simultanée des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} après CE de ^{57}Co dans $Co(NH_3)_6\ Cl_3$ a été révélée par les spectres Mössbauer de ce composé.

En conclusion, il apparaît que la probabilité de formation d'un état de charge supérieure d'une unité à celle de ^{57}Co augmente avec la variation d'énergie interne du réseau. Un état de charge inférieure à celui du cobalt "parent" n'est observé que dans le complexe $Co(NH_3)_6\ Cl_3$ pour lequel la variation d'énergie interne est particulièrement faible.

Les considérations précédentes ne sont cependant pas suffisantes pour expliquer la formation des états ioniques "anormaux". En fait,

les états ionisés préexistent dans le réseau à la suite de la cascade Auger qui est achevée en 10^{-15}s environ ; le processus de neutralisation est nettement plus lent que 10^{-15} s, et après neutralisation des états fortement ionisés, il subsiste une énergie d'excitation du réseau, localisée autour du site de la désintégration nucléaire ; cette énergie s'ajoute à la variation d'énergie électrostatique de façon à ce que le bilan total soit supérieur au potentiel d'ionisation : ceci implique qu'une énergie d'une quinzaine d'électron-volt subsiste au site des ions ^{57}Fe alors que l'énergie globale transmise au réseau lors de l'absorption des rayons X et des électrons Auger est voisine de 7 keV.

D'autre part, il est nécessaire que les états ioniques "anormaux" soient stabilisés par la présence de lacunes dans le voisinage immédiat des ions Fe^{n+}. L'énergie d'excitation du réseau est susceptible d'entraîner des déplacements d'ions à l'intérieur du réseau cristallin. Plusieurs mécanismes de compensation de charge sont proposés dans le paragraphe suivant, en accord avec l'ensemble des expériences.

C. MODELES DE FORMATION ET DE COMPENSATION DES CHARGES Fe^{n+}

I. Généralités

Tout cristal contient un certain nombre d'imperfections, distribuées statistiquement dans le réseau pour des raisons purement thermodynamiques. L'irradiation par des rayons γ ou des particules chargées crée un grand nombre de défauts supplémentaires. Les principaux types de défauts des réseaux solides sont :

- les trous d'anions ou de cations
- les ions en position interstitielle
- les impuretés
- les dislocations.

Les deux premières espèces de défauts jouent un rôle essentiel dans la compensation de charge des impuretés trouvées dans le réseau. Lorsqu'un ion trivalent est introduit dans un composé d'un métal divalent MX_2, l'excès de charge est compensé

- par la présence d'une lacune cationique,
- par un ion X^- en position interstitielle, ou
- par une impureté anionique ($O^=$, $S^=$, etc...).

Le premier mécanisme est le plus fréquent dans les composés purs [102]. Dans le cas des phénomènes d'oxydo-réduction induits par les rayonnements, la neutralité électrostatique est assurée par des trous localisés dans les premières sphères de coordination [103] dont la vitesse de diffusion croît avec la température. Cependant, dans plusieurs composés simples (AgX, NaX, ...) il a été montré à l'aide de techniques variées (EPR, ENDOR, spectroscopie optique, etc...) que la compensation de charge était assurée par des lacunes localisées dans l'environnement immédiat, jusqu'à une température relativement élevée (500°K pour les chlorures alcalins et 270°K pour AgCl) [104].

La capture électronique est suivie de l'émission de rayons X et d'électrons. Le rayonnement X le plus énergétique correspond à la raie X_K du fer ; il est émis dans 26 % des cas et possède une énergie de 7 keV qui est cédée au milieu sous forme d'ionisation et d'excitation.

58 % des captures électroniques sont suivies de l'éjection d'un électron de 7 keV et 65% des désintégrations nucléaires de l'émission de deux électrons au moins, d'énergie plus faible (100 eV) et dont le parcours ne dépasse pas une dizaine d'angströms.

Bien qu'aucun déplacement atomique ne soit possible sous l'action de ces électrons (l'énergie maximale transmise lors d'une collision directe serait de 0,39 eV pour un électron de 7 keV, ce qui est très inférieur au seuil énergétique de déplacement : 25 eV), la dissipation locale d'énergie est importante : on peut alors s'attendre à des phénomènes semblables à ceux observés lors de l'irradiation par les rayons X de cristaux ioniques d'halogénures alcalins.

L'absorption des rayonnements dans le voisinage immédiat des atomes de fer 57 aboutit à la formation d'excitons dont l'énergie est ensuite cédée au réseau. Il en résulte une agitation thermique intense et localisée pendant une durée équivalente à quelques périodes des vibrations du réseau, ce qui entraîne des déplacements d'ions. D'autres mécanismes ont été invoqués pour expliquer les effets de l'irradiation des halogénures alcalins par des particules de faible énergie ; ils s'appliquent également au cas de l'autoirradiation consécutive à la capture électronique de ^{57}Co. En particulier, des ions d'halogène : X^-, peuvent être ionisés en atomes neutres X, avec libération d'un électron libre. L'atome X est susceptible de diffuser aisément dans le réseau. Un autre mécanisme est la recombinaison directe avec l'électron qui conduit à nouveau à la formation d'un exciton [122].

II. Composés ioniques simples binaires ($^{57}CoX_2$ et $^{57}CoX_3$)

Lorsqu'un état ionique du fer supérieur à celui de ^{57}Co est formé dans ce type de composés, l'arrangement le plus probable assurant la neutralité électrostatique du voisinage immédiat de l'ion "anormal" consiste en une lacune cationique et une lacune anionique. Une charge inférieure serait associée à une lacune anionique.

a) CoF_2

L'analyse de l'éclatement quadrupolaire présenté par le spectre de Fe^{3+} dans CoF_2 est compatible avec la présence de deux lacunes dans les deux premières sphères de coordination. En admettant que la création des lacunes anionique et cationique sur les deux premières sphères de coordination est isotrope, on calcule que l'éclatement quadrupolaire le plus probable obtenu à l'aide de la valeur du moment quadrupolaire de ^{57m}Fe déduite des spectres de Fe^{2+} dans CoF_2 : 0,18 barn, correspond à la valeur expérimentale ; le faible élargissement des raies est prévu par le calcul puisque les diverses combinaisons des positions des lacunes conduisent à des valeurs voisines du GCE.

L'irradiation des sources de $^{57}CoF_2$ par les rayonnements γ de ^{60}Co, et la diffusion d'hydrogène et d'oxygène dans le réseau sont sans influence sur les spectres. Ce comportement s'explique aisément : la concentration des défauts introduits par ces méthodes est négligeable par rapport à celle créée *in situ* à la suite de la capture électronique qui libère une densité d'énergie considérable autour du site de la désintégration.

Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} augmente avec la température. Aux températures élevées, la mobilité des lacunes est favorisée et partant, le mécanisme de compensation de charge diminue en efficacité, ce qui entraîne une diminution de la proportion d'ions Fe^{3+}. Remarquons que l'éloignement des lacunes du site de la désintégration explique également la diminution de l'éclatement quadrupolaire ($q_{rés}$) avec l'élévation de la température.

b) $CoCl_2$

Les distances des ions Co^{2+} aux ions Cl^- de la première sphère de coordination et aux ions Co^{2+} de la deuxième sphère de coordination sont légèrement supérieures dans $CoCl_2$ à celles trouvées dans CoF_2. De plus, la deuxième sphère ne contient que six cations Co^{2+}. Le mécanisme précédent devrait cependant rester valable dans ces conditions.

L'observation d'un état unique (ferreux) suggère que dans ce composé, la somme de la variation de l'énergie électrostatique du réseau et de l'énergie d'excitation au site de l'ion ^{57}Fe est inférieure au potentiel d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+} ; même en présence de lacunes, la réduction des ions formés à la suite de la cascade Auger est assurée par les électrons de conduction en un temps inférieur à la durée de vie de l'état excité du noyau ^{57}Fe (10^{-7} s).

c) CoF_3

La substitution de Co^{3+} (0,58 Å) par Fe^{3+} (0,61 Å) se fait sans difficulté ; par contre, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} (0,75 Å) exigerait une énergie de compression (terme de Born) et une diminution de l'énergie d'interaction coulombienne telles que le processus est peu probable. Enfin, l'ionisation de Fe^{3+} est énergétiquement défavorable et nécessiterait la formation de trois lacunes.

La situation est donc analogue à celle rencontrée dans $CoCl_2$; le fer n'est trouvé que dans l'état ionique identique à celui du cobalt.

III. Composés ioniques ternaires ($M^{57}CoX_3$, $M_3{}^{57}CoX_6$).

Le modèle le plus probable de compensation de l'excès de charge de l'ion Fe^{3+} dans $KCoF_3$ implique une lacune cationique K^+. Le calcul du gradient de champ électrique agissant sur les ions ferriques est en accord avec les résultats expérimentaux. L'augmentation de la mobilité des lacunes à température croissante entraîne encore une augmentation du rapport des intensités Fe^{2+}/Fe^{3+} avec la température.

Le processus de compensation de charge de Fe^{4+} dans K_3CoF_6 est probablement identique. L'importance de l'éclatement quadru-

polaire de Fe^{4+} trouve son origine dans la contribution des électrons de valence et il est par conséquent impossible de vérifier par une étude théorique la validité du mécanisme proposé.

IV. Hydrates et composés comportant des anions complexes

Les effets radiolytiques deviennent prépondérants dans ces composés.

a) Hydrates

La décomposition des molécules d'eau en phase solide sous l'effet des rayonnements a été mise en évidence par un grand nombre d'expériences [105]. Dans la glace, la radiolyse aboutit essentiellement à la formation des espèces primaires H_2O^+, $OH^\cdot$, $H^\cdot$ et d'électrons, suivant les mécanismes :

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^*$$

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e^-_{mob}$$

$$H_2O \longrightarrow H + OH$$

Il a été montré par R.P.E. que les radicaux $OH^\cdot$ étaient stables dans la glace au-dessous de 90°K, mais disparaissaient rapidement au-dessus de 110°K.

En phase liquide, les réactions de recombinaison radicalaire ont lieu 10^{-7} s environ après la dissociation radiolytique des molécules H_2O [106]. Il est probable que la vie moyenne des radicaux $OH^\cdot$ est nette-

ment supérieure à cette valeur au-dessous de 0°C.

Il est bien établi que la radiolyse de solutions aqueuses liquides ou gelées de sels ferreux entraîne la formation d'ions ferriques. L'oxydation résulte de réactions des ions Fe^{2+} avec les radicaux $OH^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$ (en milieu aéré), $H^{\cdot}$ (en milieu désaéré) et l'eau oxygénée ; toutes ces espèces sont des produits primaires de la radiolyse de l'eau.

Les résultats obtenus dans ce travail avec divers hydrates révèlent une diminution du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} lorsqu'augmente le nombre de molécules H_2O dans les premières sphères de coordination ; en effet, les ions ferriques sont stabilisés par un transfert d'électrons avec les radicaux oxydants $OH^{\cdot}$:

$$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$

Les molécules H_2O sont décomposées sous l'effet de l'auto-radiolyse par les rayons X et les électrons Auger à la suite de la capture électronique. On conçoit aisément que la probabilité de formation de radicaux augmente avec le nombre de molécules d'eau dans le voisinage immédiat.

Réciproquement, la création de lacunes anioniques aboutit à la stabilisation de l'état réduit Fe^{2+} et a un effet inverse.

Les mécanismes décrits ci-dessus s'appliquent aux hydrates du fluorure et du chlorure de cobalt II. La diminution du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} à température croissante, s'explique par l'augmentation de la vitesse de diffusion des lacunes. Ce processus peut en effet avoir lieu en un temps de l'ordre de 10^{-7} s, alors que les processus de recombinaison radicalaire sont plus lents.

b) Composés comportant des oxyanions

Les effets de radiolyse ont probablement encore un rôle essentiel. Chaque fois que l'étude était possible (oxalates et sulfates), il a été vérifié que le rendement en espèce oxydée augmentait avec le degré d'hydratation.

Dans le carbonate de cobalt II, le fer est uniquement trouvé sous forme d'ions Fe^{2+}.

Les spectres de l'oxalate $^{57}CoC_2O_4$ révèlent la présence simultanée de Fe^{2+} et Fe^{3+}. Par contre, des ions ferreux sont observés à la suite de la CE de ^{57}Co dans $K_3Co(C_2O_4)_3$, nH_2O, dans lequel l'ion Co^{3+} est situé dans un environnement octaèdrique de trois anions $C_2O_4^{=}$.

Ce résultat est en accord avec les expériences de radiolyse, puisqu'une réduction des ions Co^{3+} et Fe^{3+} est observée dans $K_3Co(C_2O_4)_3$ et $K_3Fe(C_2O_4)_3$ anhydres ou hydratés après irradiation par les rayons U.V. ou les rayonnements γ de ^{60}Co [108] [87] [125]. De même, la radiolyse de l'oxalate ferrique en phase solide aboutit à la formation d'ions ferreux [87] [126]. Le mécanisme généralement admis fait intervenir un complexe excité $[Co(C_2O_4)_3^{3-}]^*$ ou $[Fe(C_2O_4)_3^{3-}]^*$ qui se transforme en une espèce réduite $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ ou $[Fe(C_2O_4)^{2-}]$ et un radical ionique $C_2O_4^{-}$. Le radical $C_2O_4^{-}$ a un comportement réducteur par rapport à Fe^{3+} et Co^{3+}. Le même mécanisme s'applique à la formation de Fe^{2+} dans $K_3{}^{57}Co(C_2O_4)_3$, nH_2O.

La formation de l'état oxydé Fe^{3+} à partir de Co^{2+} dans $^{57}CoC_2O_4$ est expliquée par l'action oxydante des radicaux ioniques $C_2O_4^-$ par rapport à Fe^{2+} ; le comportement oxydant de ce radical a en effet déjà pu être mis en évidence dans d'autres expériences [127].

La faible proportion de Fe^{3+} dans $^{57}CoC_2O_4$, $2H_2O$ par rapport aux hydrates d'autres sels est due au comportement réducteur du radical $C_2O_4^-$ à l'égard des radicaux OH°, ce qui diminue l'efficacité des mécanismes oxydants.

L'interprétation précédente est confirmée par les études radiolytiques de l'acide oxalique en phase aqueuse : en solution aérée on observe la formation d'espèces oxydantes, alors qu'en l'absence d'oxygène il se forme des espèces réductrices par rapport à Fe^{3+} ou Hg^{4+} [107].

La contradiction apparente avec l'absence d'effet de l'irradiation de l'oxalate ferreux à $2H_2O$ [110] par les rayons γ de ^{60}Co s'explique par le fait que les dommages créés à la suite de la CE restent localisés dans le voisinage immédiat du site de la désintégration nucléaire ; les effets radiochimiques sont par conséquent beaucoup plus intenses que ceux entraînés par l'irradiation à l'aide de sources externes de rayonnements.

Enfin, dans le sulfate $CoSO_4$, le fer est trouvé sous les formes Fe^{2+} et Fe^{3+}. Effectivement, sous l'effet des rayonnements, les ions sulfate donnent naissance à des ions oxydants SO_4^-. L'irradiation de solutions gelées de Fe^{2+} dans l'acide sulfurique aboutit à l'oxydation en ions ferriques [109].

c) Chlorure d'hexammine de cobalt (III).

La radiolyse de l'ammoniac en phase liquide ou solide a été peu étudiée jusqu'à présent. Plusieurs auteurs ont montré qu'il se formait des radicaux $NH_2^{\cdot}$ lors de l'irradiation de NH_3 liquide par les rayons γ de ^{60}Co. Le comportement de ce radical serait semblable à celui du radical $OH^{\cdot}$; il stabiliserait l'état oxydé du fer : Fe^{3+}.

Le spectre de $^{57}Co(NH_3)_6\ Cl_3$ est mal résolu, ce qui peut être dû à la présence de plusieurs formes des ions Fe^{3+} :

- substitution de Co^{3+} par Fe^{3+} dans un site normal du réseau,
- Fe^{3+} stabilisé par la présence d'un radical $NH_2^{\cdot}$ sur la première sphère de coordination.

D. COMPARAISON AUX EXPERIENCES D'AUTRES AUTEURS

Plusieurs auteurs ont tenté de vérifier les mécanismes que nous avons proposés ci-dessus en mettant en évidence l'oxydation d'ions ferreux lors de l'irradiation de divers composés hydratés à l'aide de sources externes de rayonnements.

GUTLICH et *al* [110] ont irradié à l'aide d'une source de ^{60}Co jusqu'à une dose totale de $1,75 \times 10^3$ Mrad, les hydrates suivants : $FeSO_4,7H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$ et $FeC_2O_4,2H_2O$.

Une oxydation importante, qui augmente avec la dose d'irradiation, est observée dans les deux premiers sels. Aucun effet ne put être

mis en évidence dans l'oxalate ferreux.

WERTHEIM et *al.*[111] ont soumis à une irradiation par des électrons de 1 MeV le sulfate de fer II à $7H_2O$ et le sulfate de fer II et d'ammonium à $6H_2O$; dans les deux cas, le fer 2+ est oxydé en fer 3+.

Ces expériences confirment la validité du mécanisme d'oxydation par les radicaux créés à la suite des effets de la radiolyse. Il est utile de souligner que l'autoradiolyse à la suite de la capture électronique de ^{57}Co dans les composés de cobalt est localisée autour des atomes analysés par effet Mössbauer et produit un effet plus intense que celui observé avec des sources externes de rayonnement.

Les mécanismes proposés peuvent expliquer les résultats obtenus par d'autres auteurs.

BHIDE a étudié les états de charge du fer formé après capture électronique de ^{57}Co en position de substitution dans plusieurs composés : $SrTiO_3$ [112], Al_2O_3 [113], CoO [114] et NiO [115]. Cet auteur a mis en évidence une augmentation du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} lorsque les produits sont chauffés sous vide ou dans une atmosphère d'hydrogène ; par contre, ce rapport diminue réversiblement après chauffage en présence d'air ou d'oxygène. L'influence des défauts du réseau sur les proportions des états ioniques est clairement démontrée par ces expériences.

Les formes ioniques "anormales" trouvées dans ces composés sont probablement créées à la suite de la formation de défauts de stoechiométrie après les traitements thermiques. Des effets analogues ont d'ailleurs été observés postérieurement à des traitements semblables dans les oxydes

métalliques dopés par Fe^{2+} [116] [102].

Les conséquences de la CE de ^{57}Co dans AgCl ont également été étudiées à plusieurs reprises.

Le cobalt est trouvé dans ce sel en position de substitution, à l'état divalent. Il est associé à une lacune Ag^{+} dans la première sphère de coordination [117].

On remarque que la variation d'énergie potentielle au site d'un ion, calculée à partir de l'énergie de réseau (200 kcal/mole [118]), est faible par rapport au potentiel d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+}.

Le fer formé par CE de $^{57}Co^{2+}$ a effectivement été trouvé sous forme d'ions Fe^{2+} par plusieurs auteurs [119]. Par contre, une partie du fer est observée à l'état trivalent après chauffage du chlorure d'argent en atmosphère de chlore ou d'oxygène [120].

Le rôle des défauts est donc encore démontré clairement ; l'excès de charge des ions ferriques est compensé par des anions $O^{=}$ situés sur la première sphère de coordination ; il n'est pas exclu qu'à la suite des traitements thermiques, une partie des ions ^{57}Co préexiste à l'état trivalent dans AgCl.

Les expériences de spectroscopie Mössbauer utilisant des sources $^{57}Co^{2+}$: AgCl semblent cependant en contradiction avec les études de l'effet de l'irradiation dans le domaine U.V. ou visible au cours desquelles la formation de Fe^{3+} à partir de Fe^{2+} a pu être mise en évidence par EPR [117].

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont confirmé que les états de charge du fer 57 observés par spectroscopie Mössbauer après la capture électronique du cobalt 57 ne correspondent pas à des espèces instables résultant directement de la neutralisation partielle des ions fortement chargés à la suite de la cascade Auger. Les états de charge élevée sont neutralisés en un temps très inférieur à 10^{-7}s, tandis que les ions observés par spectroscopie Mössbauer ont une vie moyenne bien supérieure à la durée du niveau de 14,4 keV.

Les ions du fer 57 restent en position de substitution dans le réseau. L'influence de l'environnement chimique des atomes "parents" ^{57}Co sur l'état d'ionisation des atomes ^{57}Fe peut être expliquée qualitativement à l'aide d'un modèle thermodynamique simplifié, ne tenant compte que de la variation d'énergie coulombienne du réseau cristallin : en effet la proportion de l'espèce oxydée par rapport à l'état "normal" croît avec la variation d'énergie du réseau. La compensation de la différence de charge électrostatique est assurée par des lacunes anioniques ou cationiques ou des radicaux, localisés dans le voisinage immédiat du site de la désintégration nucléaire et créés sous l'effet de l'autoradiolyse par les électrons Auger ou les rayons X.

Schématiquement, le processus de formation des ions de charge différente de celle de l'atome "parent" est le survivant : les ions Fe^{n+} ($n > 3$) créés à la suite de la cascade Auger sont rapidement neutralisés (en moins de 10^{-9}s) ; certains ions "anormaux" subsistent plus longtemps que 10^{-6}s si les conditions de neutralité électrostatique locale sont assurées et si les conditions

de stabilité thermodynamique d'un état de charge "anormal" dans un réseau donné sont favorables.

D'autres propriétés caractéristiques du réseau cristallin pourraient être invoquées : en particulier, la probabilité de formation d'états oxydés devrait être liée à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Les données de la littérature à ce sujet sont encore trop fragmentaires pour autoriser l'exploitation d'une telle suggestion.

HERBER et HAZONY [123] ont récemment expliqué la formation d'ions de charge inférieure à celle du cobalt par des arguments basés sur la compression des ions du fer substituant Co^{3+} dans le réseau (le rayon ionique de Fe^{3+} (0,61 Å) est supérieur à celui de Co^{3+} (0,58 Å) ; effectivement, la réduction des ions ferriques sous l'effet de la pression (à partir de 30 kbar environ) a été mise en évidence pour de nombreux composés par spectroscopie Mössbauer [124]. Ces mécanismes d'oxydo-réduction sont assez mal compris actuellement et sont attribués à des transferts d'électrons des orbitales du métal à celles des ligandes par suite d'un abaissement énergétique de ces dernières. Ces considérations n'expliquent que partiellement les phénomènes puisqu'elles ne s'appliquent pas lorsque l'état d'oxydation du fer est supérieur à celui du cobalt, ce qui est le cas rencontré le plus souvent au cours de nos expériences.

L'élucidation du mécanisme de formation des divers états de charge du fer 57 nécessite à présent une étude des composés covalents de ^{57}Co. Les complexes méritent un intérêt particulier du point de vue radiochimique et proprement chimique, en raison de la possibilité de transition d'états de spin dans les complexes de cobalt à spin faible.

D'autre part, il serait intéressant de comparer nos résultats avec ceux de l'irradiation des mêmes composés par des sources externes de rayonnements, et notamment des électrons.

APPENDICE

Programme de calcul de gradient de champ électrique (CoF_2)

```
C      CALCUL DE GRADE
C      RM=RADIUS OF CALCULATION SPHERE
C      XO,YO,ZO COORDONNEES DANS LA MAILLE
C      X,Y,Z,COORD.LACUNE
       CALL TEMPS
       DIMENSION P(1000),Q(1000),R(1000)
 9999 FORMAT( F4.0)
 9998 FORMAT ( 2F4.2)
 9996 FORMAT ('1   RM= ',F4.0,'   QI1=  'F5.2,'    QI2=  'F5.2)
 9997 FORMAT ('     MP= 'I4,'     MR= 'I4)
 9995 FORMAT( 3F8.5)
 9985 FORMAT (4H1XO= F10.5, 8H   YO=  F10.5 ,8H   ZO=   F10.5  ///)
 9994 FORMAT ( 50X,3E20.8,F9.3)
 9993 FORMAT ('0        X',15X,'Y',15X,'Z',21X,'SX',19X,'SY',19X.'SZ',4X.
     1'Q'//)
 9991 FORMAT ( 3E15.7)
 9992 FORMAT(/17X,'QXX='E20.8/17X,'QYY='E20.8/17X,'QZZ='E20.8)
       READ(5,9999) RM
       READ(5,9998) QI1,QI2
       WRITE(6,9996) RM, QI1, QI2
       MP = RM/4.695+1.
       MR = RM/3.179+1.
       WRITE(6,9997) MP,MR
       MP1=MP+1
       MK1=MP+1
       MR1=MR+1
       SSX=0
       SSY=0.
       SSZ=0.
       DO 1000  I=1,6
       READ(5,9995) XO,YO,ZO
       WRITE(6,9985) XO,YO,ZO
       WRITE(6,9993)
       IF (I-2) 10,10,20
   10 QI=QI1
       GO TO 30
   20 QI=QI2
   30 CONTINUE
       DO 310 J=1,MP1
       P(J)=J
        PA=P(J)-1
       DO 320 K=1,MK1
       Q(K)=K
        QA=Q(K)-1
       DO 330 L=1,MR1
       R(L)=L
        RA=R(L)-1
       MA=1
  190 GO TO (100,110,2000),MA
  100 PP=PA
       QQ=QA
       RR=RA
       GO TO 200
  110 IF (QA) 2000,2000,111
  111 PP=PA
       QQ=-QA
       RR=RA
  200 Z=0.707107*(XO-YO+4.695*(PP-QQ))
```

```
      X=0.707107*(X0+Y0+4.695*(PP+QQ))
      Y=Z0+3.179*RR
      IF (Z) 300,301,301
  301 IF (X) 300,302,302
  302 IF (Y) 300,303,303
  303 IF (Z) 1,1,2
    2 IF (X) 3,3,4
    4 IF (Y) 13,13,6
    1 IF (X) 7,7,8
    8 IF (Y) 12,12,13
    3 IF(Y) 12,12,13
    7 IF (Y) 11,11,12
    6 X2=X**2
      Y2=Y**2
      Z2=Z**2
      R2=X2+Y2+Z2
      R1=SQRT(R2)
  260 IF(R1-RM)270,270,300
  270 R5=R2*R2*R1
      SX=8*QI*(3*X2-R2)/R5
      SY=8*QI*(3*Y2-R2)/R5
      SZ=8*QI*(3*Z2-R2)/R5
      GO TO 210
   13 X2=X**2
      Y2=Y**2
      Z2=Z**2
      R2=X2+Y2+Z2
      R1=SQRT(R2)
  261 IF(R1-RM)271,271,300
  271 R5=R2*R2*R1
      SX=4*QI*(3*X2-R2)/R5
      SY=4*QI*(3*Y2-R2)/R5
      SZ=4*QI*(3*Z2-R2)/R5
      GO TO 210
   12 X2=X**2
      Y2=Y**2
      Z2=Z**2
      R2=X2+Y2+Z2
      R1=SQRT(R2)
  262 IF(R1-RM)272,272,300
  272 R5=R2*R2*R1
      SX=2*QI*(3*X2-R2)/R5
      SY=2*QI*(3*Y2-R2)/R5
      SZ=2*QI*(3*Z2-R2)/R5
      GO TO 210
   11 SX=0
      SY=0
      SZ=0
  210 SSX=SSX+SX
      SSY=SSY+SY
      SSZ=SSZ+SZ
  300 MA=MA+1
      GO TO 190
 2000 CONTINUE
  330 CONTINUE
  320 CONTINUE
  310 CONTINUE
      WRITE (6,9992) SSX,SSY,SSZ
```

```
1000 CONTINUE
     WRITE(6,9992) SSX,SSY,SSZ
     READ(5,9995) X,Y,Z
     WRITE(6,9995) X,Y,Z
     X2=X**2
     Y2=Y**2
     Z2=Z**2
     R2=X2+Y2+Z2
     R1=SQRT(R2)
     R5=R2*R2*R1
     SX=QI1*(3*X2-R2)/R5
     SY=QI1*(3*Y2-R2)/R5
     SZ=QI1*(3*Z2-R2)/R5
     WRITE(6,9994)SX,SY,SZ,QI1
     SSX=SSX-SX
     SSY=SSY-SY
     SSZ=SSZ-SZ
     WRITE(6,9992)SSX,SSY,SSZ
     STOP
     END
```

BIBLIOGRAPHIE

1. F.R. METZGER, Prog. Nucl. Phys. 7, 53 (1959)
2. R.L. MÖSSBAUER, Z. Phys. 151, 124 (1958) ; Naturforsch. 14a, 211 (1959)
3. G.K. WERTHEIM, Mössbauer effect : principle and applications, Acad. Press, New York (1964)

   H. WEGENER, Der Mössbauer Effekt und seine Anwendung, Hochschul - taschenbücher-Verlag, Mannheim (1964)

   A. ABRAGAM, L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Gordon and Breach, New York (1964)

   V.I. GOLDANSKII, The Mössbauer effect and its applications in chemistry, Consultants Bureau, New York (1964)

   R.H. HERBER, V.I. GOLDANSKII, Chemical applications of Mössbauer spectroscopy, Acad. Press, New York (1968)
4. H.J. LIPKIN, Ann. Phys. 9, 332 (1960) et 18, 182 (1962)
5. C. KITTEL, Théorie quantique du solide, p. 410, Dunod, Paris (1968)
6. A.H. MUIR, K.J. ANDO et H.M. COOGAN, Mössbauer effect data index, Interscience Publ., New York (1966) p. 24
7. D.A. SHIRLEY, Rev. Mod. Phys. 36, 339 (1964)
8. V.I. GOLDANSKII, E.F. MAKAROV et R.A. STUKAN, Teor. Experim. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR. 2, 504 (1966)
9. Y. HAZONY, J. Chem. Phys. 45, 2664 (1966)
10. B.D. JOSEPHSON, Phys. Rev. Lett. 4, 341 (1960)
11. M.H. COHEN, F. REIF, Sol. State Phys. 5, 321 (1957)
12. E. SEGRE, Nuclei and particles, W.A. Benjamin, New York, (1964) p. 723
13. S.V. KARYAGIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148, 1102 (1963)
14. V.I. GOLDANSKII, E.F. MAKAROV et V.V. KHRAPOV, Phys. Lett. 3, 344 (1963)

15. S.V. KARYAGIN, Fiz. Tver. Tela 8, 493 (1965)

16. M. BLUME, Phys. Rev. Lett. 14, 96 (1965)

17. K.W.H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. A65, 209 (1952)

18. R.M. STERNHEIMER, Phys. Rev. 130, 1423 (1963)

A.J. FREEMAN, R.E. WATSON, Phys. Rev. 131, 2566 (1963)

19. R.E. WATSON, A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 123, 2027 (1961)

20. D.A. O'CONNOR, Nucl. Instr. Meth. 21, 318 (1963)

21. D.A. SHIRLEY, M. KAPLAN et P. AXEL, Phys. Rev. 123, 816 (1961)

22. T.E. CRANSHAW, Nucl. Instr. Meth. 30, 101 (1964)

23. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol 58, Verlag Chemie, Mannheim (1961)

24. C. DUVAL, Traité de micro-analyse minérale, Presses Scientifiques Internationales, Paris (1956)

25. M.O KRAUSE et T.A. CARLSON, Phys. Rev. 158, 18 (1967)

26. T.A. CARLSON, W.E. HUNT et M.O. KRAUSE, Phys. Rev. 151, 41 (1965)

27. H. POLLAK, Phys. Stat. Sol. 2, 270 (1962)

28. G.K. WERTHEIM, Phys. Rev. 124, 764 (1961)

29. A.J. BEARDEN, P.L. MATTERN et T.R. HART, Rev. Mod. Phys. 36, 470 (1964)

C.J. COSTON, R. INGALLS et H.G. DRICKAMER, Phys. Rev. 145, 409 (1966)

V.G. BHIDE et G.K. SHENOY, Phys. Rev. 147, 306 (1966)

J.G. MULLEN et H.N. OK, Phys. Rev. Lett. 17, 287 (1966)

H.N. OK et J.G. MULLEN, Phys. Rev. 168, 550 (1968)

30. J.G. MULLEN, Phys. Rev. 131, 1410 (1963)

J.G. MULLEN et H.N. OK, Phys. Rev. Lett. 17, 287 (1966)

31. R. INGALLS et G. De PASQUALI, Phys. Lett. 15, 262 (1965)

32. R. JAGANNATHAN et H.B. MATHUR, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 89 (1969)

33. H. SANO et F. HASHIMOTO, Bull. Chem. Soc. Jap. 38, 1565 (1965)

34. G.K. WERTHEIM, W.R. KINGSTON et R.H. HERBER, J. Chem. Phys. 37, 687 (1962)

35. A. NATH, M. HARPOLD, M.P. KLEIN et W. KUNDIG, Chem. Phys. Lett. 2, 471 (1968)

36. A. NATH, R.D. AGARWAL et P.K. MATHUR, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 161 (1968)

37. H. SANO, M. ARATANI et H.A. STOCKLER, Phys. Lett. 26A, 559 (1968)

38. G.K. WERTHEIM, H.J. GUGGENHEIM, J. Chem. Phys. 42, 3873 (1965)

39. G.K. WERTHEIM, J.H. WERNICK, D.N.E. BUCHANAN, J. Appl. Phys. 37, 3333 (1966)

40. V.G. BHIDE et M.S. MULTANI, Phys. Rev. 139, 1 1983 (1965)

41. W.TRIFTSHÄUSER et P.P. CRAIG, Phys. Rev. 162, 274 (1967)

42. M.A. HEPWORTH, K.H. JACK, R.D. PEACOCK et G.J. WESTLAND, Acta Cryst. 10, 63 (1957)

43. E.O. WOLLAN, H.R. CHILD, W.C. KOEHLER et M.K. WILKINSON Phys. Rev. 112, 1132 (1958)

P. HEUKEL et W. KLEMM, Zeits. Allg. Anorg. Chem. 222, 73 (1935)

R.S. NYHOLM et A.G. SHARPE, J. Chem. Soc. 3579 (1952)

44. B. COX et A.G. SHARPE, J. Chem. Soc. 1798 (1954)

E. BIRK, Zeits. Anorg. Chem. 166, 284 (1927)

45. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie Mannheim, 58 A, p. 654 et p. 530 (1961)

46. I. MAAK, P. ECKERLIN et A. RABENAU, Naturw. 48, 218 (1961)

47. J.D.H. DONNAY et G. DONNAY, Crystal Data, Amer. Cryst. Assoc. Washington, p. 796 et p. 797 (1963)

48. V.I. GOLDANSKII, E.F. MAKAROV, I.P. SUZDALEV et I.A. VINOGRADOV, Phys. Rev. Lett. 20, 137 (1968)

49. K. ÔNO et A. ITO, Rev. Mod. Phys. 36, 351 (1964)

50. P.A. FLINN et S.L. RUBY, Science 143, 1434 (1964)
M. PASTERNAK, Israel At. Energy Com. Report n° IA-1106 (1966)

51. J.M. FRIEDT et J.P. ADLOFF, C.R.Ac. Sc. Paris , 266 C, 1733 (1968)

52. W.H. BAUR, Acta Cryst. 11, 488 (1958)

53. W.J. DE HAAS et B.H. SCHULTZ, Physica 6, 481 (1939)

54. H. OKIJI et J. KANAMORI, J. Phys. Joc. Jap. 19, 908 (1964)

T. MORIYA, K. MATIZUKI, J. KANAMORI et T. NAGAMIYA, J. Phys. Soc. jap. 11, 211 (1956)

55. A. ABRAGAM, L'effet Mössbauer, Gordon and Breach, New York (1964), p. 58

56. R.G. SHULMAN et S. SUGANO, Phys. Rev. 130, 506 (1963)

J. DANON "Applications of the Mössbauer effect in chemistry and solid state physics", I.A.E.A. Vienne (1966), p. 99

57. A.J. NOZIK et M. KAPLAN, Phys. Rev. 159, 273 (1967)

58. C.B. HARRIS, J. Chem. Phys. 49, 1648 (1968)

59. J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM, Phys. Lett. 28 B, 406 (1969)

60. J.O. ARTMAN, A.H. MUIR et H. WIEDERSICH, Phys. Rev. 173, 337 (1968)

61. R. INGALLS, Phys. Rev. 133, A 787 (1964)

62. B.P. PENFOLD et M.R. TAYLOR, Acta Cryst. 13, 953 (1960)

63. R. INGALLS, C.J. COSTON, G. DE PASQUALI, H.G. DRICKAMER et J.J. PINAJIAN, J. Chem. Phys. 45, 1057 (1966)

64. L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. 15, 709 (1929)

A. FERRARI, A. BRAIBANTI et G. BIGLIARDI, Acta Cryst. 16, 846 (1963)

65. K. ÔNO, A. ITO et T. FUJITA, J. Phys. Soc. Jap. 19, 2119 (1964)

E. PFLETSCHINGER, Zeits. Phys. 209, 119 (1968)

66. B. MOROSIN et E.J. GRAEBER, Acta Cryst. 16, 1176 (1963)

B. MOROSIN, J. Chem. Phys. 44, 252 (1966)

67. C.E. JOHNSON, Proc. Phys. Soc. 88, 943 (1966)

68. A.J. NOZIK et M. KAPLAN, J. Chem. Phys. 49, 4141 (1968)

69. H. BERNAS et M. LANGEVIN, J. Phys. 24, 1034 (1963)

70. M.D. LIND, J. Chem. Phys. 47, 990 (1967)

71. I. BKOUCHE-WAKSMAN, Bull. Soc. Chim. Fr. 3512 (1968)

72. J. MIZUNO, J. Phys. Soc. Jap. 15, 1412 (1960)

73. B.R. PENFOLD et J.A. GRIGOR, Acta Cryst. 12, 850 (1959)

74. C.D. BURBRIDGE et D.M.L. GOODGAME, J. Chem. Soc. A, 1410 (1968)

75. Y. HAZONY, R.C. AXTMANN et J. W. HURLEY, Chem. Phys. Lett. 2, 440 (1968)

76. R. BERSOHN et R.G. SHULMAN, J. Chem. Phys. 45; 2298 (1966)

77. A.M. PRITCHARD et M.J. HABSEY, J. Chem. Soc. A, 2878 (1968)

78. K. ÔNO et A. ITO, Rev. Mod. Phys. 36, 351 (1964)

79. P.K. GALLAGHER et C.R. KURKJIAN, Inorg. Chem. 5, 214 (1966)

80. S. CARIE, Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 82, 50 (1959)

F. MAZZI et C. GARAVELLI, Periodica di Mineralogia 2, 296 (1957)

81. R.L. MARTIN, R.S. NYHOLM et N.C. STEPHENSON, Chem. Ind. 83 (1956)

A. OKASAKI et Y. SUEMUNE, J. Phys. Soc. Jap. 16, 671 (1961)

K. KNOX, Acta Cryst. 14, 583 (1961)

82. W. RUDDORF, G. LINCKE et D. BABEL, Zeits. Anorg. Chem. 320 (1963)

K. HIRAKAWA, K. HIRAKAWA et T. HASHIMOTO, J. Phys. Soc. Jap. 15, 2063 (1960)

V. SCATTURIN, L. CORLISS, N. ELLIOTT et J. HASTINGS, Acta Cryst. 14, 19 (1961)

83. R. HOPPE, Rec. Trav. Chim. 75, 569 (1956)

W. KLEMM et E. HUSS, Zeits. Anorg. Chem. 258, 222 (1949)

W. KLEMM, Ang. Chem. 66, 468 (1954)

84. F.A. COTTON et M.D. MEYERS, J. Chem. Phys. 82, 5023 (1960)

85. J. DANON, *in* Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy

R.H. HERBER et V.I. GOLDANSKII, Ed., Acad. Press, New York (1968), p. 245

86. P.K. GALLAGHER, J.B. MACCHESNAY et D.N.E. BUCHANAN, J. Chem. Phys. 41, 2429 (1964)

G. SHIRANE, D.N.E. COX et S.L. RUBY, Phys. Rev. 125, 1158 (1962)

87. K. DHARMAWARDENA et G. BANCROFT, J. Chem. Soc. 2655 (1968)

A.V. SHKARIN, I.P. SUZDALEV, B.M. KADENATSI et G.M. ZHABROVA, High Energ. Chem. 2, 65 (1968)

88. M.N. LJASENKO, Trudy Inst. Kristallogr. 7, 67 (1962)

89. H.L. SCHLAFER et G. GLIEMANN, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Verl. Frankfurt (1967), p. 55

90. Ibid., p. 158

91. L.R. WALKER, G.K. WERTHEIM et V. JACCARINO, Phys. Rev. Lett. 6, 98 (1961)

92. J. DANON, *in* Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics, I.A.E.A., Vienne (1966), p. 101

93. H. BASCH, A. VISTE et H.B. GRAY, J. Chem. Phys. 44, 10 (1966)

94. E. SIMANEK et Z. SROUBEK, Phys. Rev. 163, 275 (1967)

95. J.D. SIEGWARTH, Phys. Rev., 155, 285 (1967)

96. M.P. TOSI, Sol. State Phys. 16, 13 (1964)

97. L. PAULING, The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, (1960) p. 508

98. A. FERRARI, A. BRAIBANTI et G. BIGLIARDI, Acta Cryst. 16, 846 (1963)

99. T.C. WADDINGTON, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1, 166 (1959)

100. D. BABEL, Struct. Bonding, 3, 19 (1967)

101. F.A. COTTON, Acta Chem. Scand. 10, 1520 (1956)

102. T.R. SLIKER, Phys. Rev., 130, 1749 (1963) ;

H. WIEDERSICH, Rapport ORNL-11-C-10, Volume 1, p. 101 (1967)

103. K.A. HAY, D.J.F. INGRAM et A.C. TOMLINSON, J. Phys. Soc. C 2, 1205 (1968)

W. ULRICH, Phys. Stat. Solidi 27, 333 (1968)

104. G.D. WATKINS, Phys. Rev. 113, 79 (1959)

105. L. KEVAN, Radiation Chemistry of Aqueous Systems, The Weizmann Science Press, Jerusalem (1968), p. 22

106. K. KAINDL et E.H. GRAUL, Strahlenchemie, A. Hüthig Verlag, Heidelberg (1967), p. 278

107. A.O. ALLEN, The radiation Chemistry of water and aqueous solutions, D.Van Nostrand, Princeton (N.J.) (1961), p. 144.

108. D. VALENTINE Jr., Advances in Photochemistry 6, 174 (1968)

109. D.M. BROWN et F.S. DAINTON, Trans. Far. Soc. 62, 1139 (1966)

110. Ph. GUTLICH, S. ODAR, B.W. FITZSIMMONS et N.E. ERICKSON, Radiochimica Acta, 10, 147 (1968)

111. G.K. WERTHEIM et D.N.E. BUCHANAN, Chem. Phys. Lett. 3, 87 (1969)

112. V.G. BHIDE et H.C. BHASIN, Phys. Rev. 159, 586 (1967)

113. V.G. BHIDE et S.K. DATE, Phys. Rev. 172, 345 (1968)

114. V.G. BHIDE et G.K. SHENOY, Phys. Rev. 147, 306 (1966)

115. V.G. BHIDE et G.K. SHENOY, Phys. Rev. 143, 309 (1966)

116. V.G. BHIDE et H.C. BHASIN, Phys. Rev. 172, 290 (1968)

117. K.A. HAY, D.J. INGRAM et A.C. TOMLINSON, J. Phys. C(Proc. Phys. So 1205 (1968)

118. M.P. TOSI, Sol. State Phys., 16, 62 (1964)

119. D.H. LINDLEY et P.G. DEBRUNNER, Phys. Rev. 146, 199 (1966)

K. HENNIG , W. MEISEL et H. SCHNORR, Phys. Stat. Sol., 15, 199 (1966

K. HENNIG , K. JUNG et B.S. SKORCHEV, Phys. Stat. Sol. 27, K 161 (1968)

120. A.N. MURIN, B.G. LUR'E et P.P. SEREGIN, Sov. Phys. Sol. State 9, 1110 (1967)

121. J. FENGER et K.E. SIEKIRSKA, Radioch. Acta 10, 172 (1968)

122. J.H. SCHULMAN et W.D. COMPTON, Color centers in solids, Pergamon Press, London (1962), p. 212

123. Y. HAZONY et R.H. HERBER, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 321 (1968)

124. G.K. LEWIS et H.G. DRICKAMER, Proc. Nat. Acad. Sc., 61, 414 (1968)

A.R. CHAMPION, R.W. VAUGHAN et H.G. DRICKAMER, J. Chem. Phys., 47, 2583 (1967).

125. A. SUGIMORI, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2583 (1966).

126. N. SAITO, H. SAND, T. TOMINAGA et F. AMBE, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 681 (1965).

127. T.B. COPESTAKE et N. URI, Proc. Roy. Soc. A 228, 252 (1955).

TABLEAU RECAPITUTATIF

FORMES CHIMIQUES DU FER DANS DES COMPOSES DE COBALT (^{57}Co)

Composés de ^{57}Co	295°K			90°K		
	% Fe^{2+}	% Fe^{3+}	% Fe^{4+}	% Fe^{2+}	% Fe^{3+}	% Fe^{4+}
Composés de Co^{3+} :						
CoF_3		100			100	
$Co_2(SO_4)_3, 18H_2O$		100			100	
CoF_3 , $3,5H_2O$		100			100	
Composés de Co^{2+} :						
$CoCO_3$	100			100		
CoF_2	56(1)	44(1)		48(0,5)	52(0,5)	
$CoF_2, 4H_2O$	25(3)	75(3)		34(3)	66(3)	
$CoSO_4$, ANH	52(2)	48(2)		53,5(2)	46,5(2)	
$CoSO_4, H_2O$				47(3)	53(3)	
$CoSO_4, 4H_2O$	37(4)	63(4)		39(4)	61(4)	
$CoSO_4, 7H_2O$	35	65				
Solution gelée				35(6)	65(6)	
$CoCl_2$ ANH	100			100		
$CoCl_2, 2H_2O$	67(1)	33(1)		75(0,5)	25(0,5)	
$CoCl_2, 6H_2O$	47(1)	53(1)		59(0,5)	41(0,5)	
CoC_2O_4 ANH	84(2)	16(2)		85(2)	15(2)	
$CoC_2O_4, 2H_2O$	82(2)	18(2)		80(2)	20(2)	
Complexes de Cobalt II :						
$K\ CoF_3$	31	69				
Complexes de Cobalt III :						
$K_3\ CoF_6$		60(0,5)	40(0,5)		60(0,5)	40(0,5)
$K_3\ Co(C_2O_4)_3$, $3,5H_2O$				85(8)	15(8)	

Strasbourg, le 13 mai 1969

Le Président du Jury,

signé :

J. BYE

Vu et Permis d'imprimer

Strasbourg, le 13 mai 1969.

Le Doyen,

signé :

J.H. VIVIEN